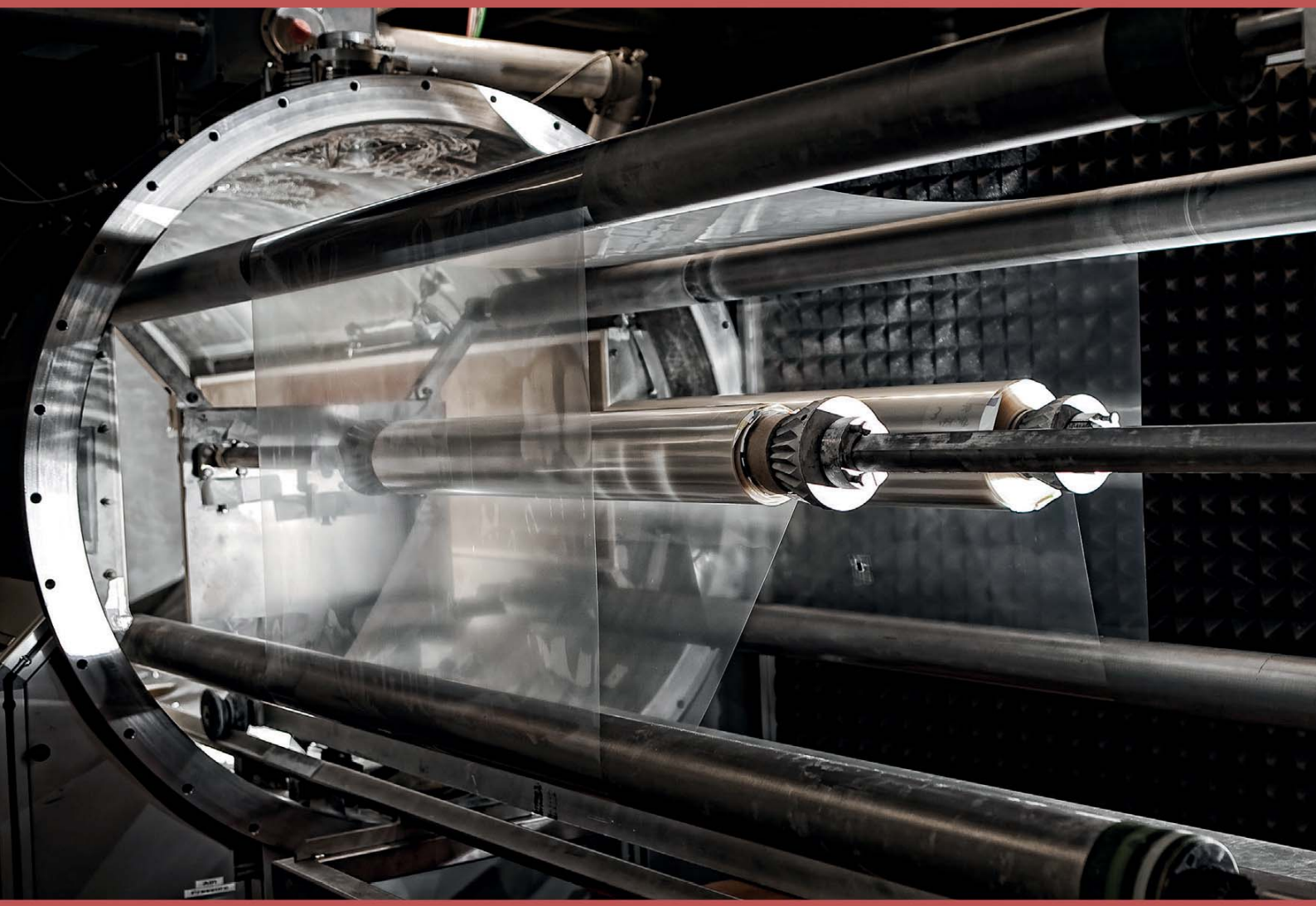


Stefanie Wald

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.

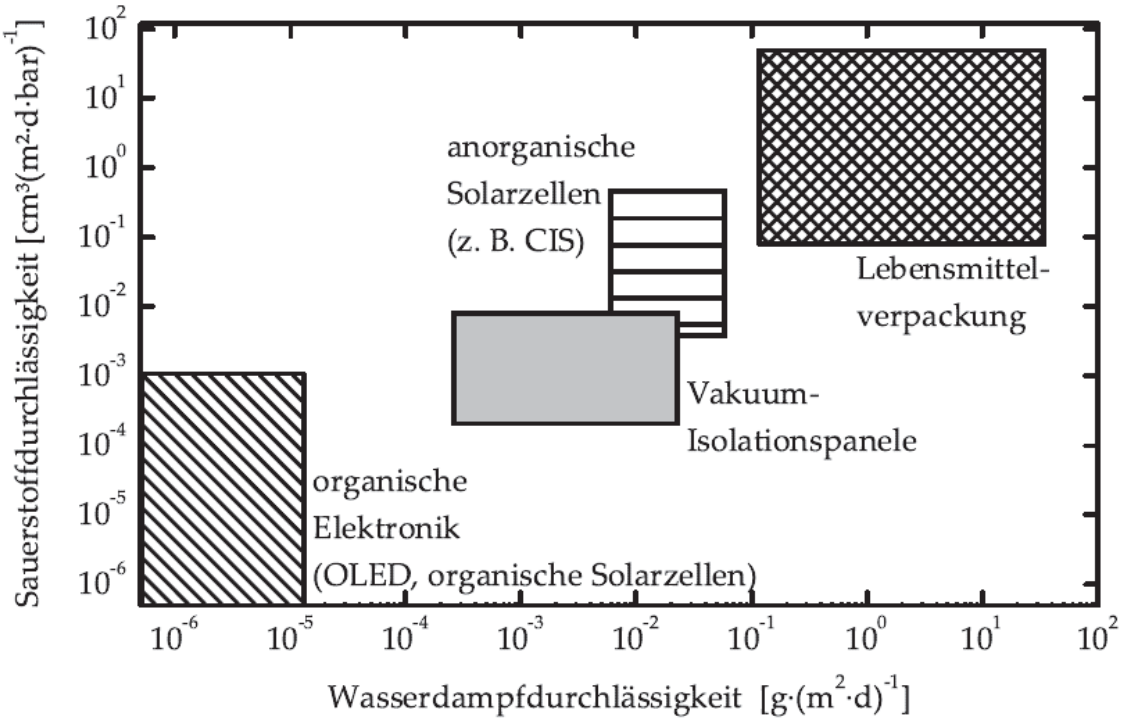


Abb. 1.1: Anforderungen an Barrierebeschichtungen hinsichtlich Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit in verschiedenen Anwendungsbereichen

Aufgrund der Limitierung der Barriereeigenschaften einzelner anorganischer Schichten wird für technische Produkte ein Mehrfachschichtsystem aus alternierenden anorganischen Sperrschichten und organischen Zwischenschichten angestrebt. Durch die organischen Schichten soll in erster Linie das Defektwachstum in den anorganischen Schichten unterbrochen und somit der Diffusionsweg für Gase verlängert werden [10, 11]. Allgemein gilt, dass eine Barriereverbesserung durch einen Mehrfachschichtaufbau gegenüber einer einzelnen Barriereschicht nur zu erwarten ist, wenn der mittlere Defektabstand in der Barriereschicht deutlich größer ist als die Schichtdicke der organischen Schicht [9, 12]. Ein weiterer Vorteil der organischen Schichten liegt in ihrer Flexibilität [13]. Somit kann erwartet werden, dass es im Gebrauch von Mehrfachschichtsystemen weniger häufig zu Rissbildung in Folge mechanischer Beanspruchung kommt und so die Verarbeitungsmöglichkeiten vergrößert werden.

Erlat et al. [14, 15, 16] erforschten Sperrschichten, wobei sogenannte Gradientenschichten in einem Beschichtungsvorgang ohne Substratbewegung abgeschieden wurden. Dies bedeutet, dass sich die chemische Zusammensetzung über die Schichtdicke dieser Einzelschicht verändert. Solche Schichten können gut mittels

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

PE-CVD abgeschieden werden. Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht für die Abscheidung von Gradientenschichten auf von Rolle-zu-Rolle bewegter Folie realisierbar. Für diese Art Produkte sind nur Mehrlagenschichten realisierbar, welche nacheinander abgeschieden werden.

Für die Beschichtung im industriellen Maßstab gibt es ebenfalls einige Ansätze. Hierbei handelt es sich um die Abscheidung von Mehrfachschichtsystemen, wobei verschiedene Verfahren zur Anwendung kommen. Beispielhaft sei hier auf Arbeiten von Henry et al. [17], von Chen et al. und dem Fraunhofer Verbund für Polymere Oberflächen (POLO) [18] verwiesen. Mit Mehrfachschichtsystemen, hergestellt aus gesputterten SiO_2- oder AL_2O_3- Sperrschichten sowie dazwischenliegenden organischen Keramikschichten (Ormoceren®), welche nasschemisch aufgebracht werden können, wurden Barrierewerte um 0,01 $cm^3/(m^2$ day bar) gegen Sauerstoff erreicht [19]. Weiterhin zeigten Chen et al. [20] einen Ansatz mit verschiedenen PE-CVD Sperrschichten (SiO_x, SiN_x), alternierend mit Paryleneschichten.

Ein Ansatz zur Abscheidung von Mehrfachschichtsystemen innerhalb eines Vakuumverfahrens wurde von Fahlteich et al. [21, 22, 23] vorgestellt. Hierzu kombinierte er einen Sputter- oder Verdampfungsprozess zur Abscheidung der Barriereschichten mit einem Magnetron-gestützten PE-CVD-Verfahren [24] für die organischen Zwischenschichten. Eine andere Möglichkeit wurde 1996 von Walther et al. [25, 26] vorgestellt. Mittels gepulster Plasma-CVD konnten so Sauerstoffbarrierewerte von 0,375 $cm^3/(m^2$ day bar) mit einem Mehrfachschichtaufbau aus TiO_2- und SiO_xC_y-Schichten erzielt werden. Unter Anwendung eines gepulsten Plasmas und einem daraus resultierenden diskontinuierlichen Prozess forschen Patelli et al. [27] seit Jahren an einem Mehrfachschichtsystem mit ausreichenden Barriereeigenschaften für die Anwendung bei OLEDs. Hierzu nutzen sie eine 1 m^3 große Vakuumkammer und scheiden sowohl die Barriereschichten als auch die organischen Zwischenschichten - aus dem Precursor Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in einem PE-CVD-Verfahren ab. Bei dieser Anlage ist jedoch kein Rolle-zu-Rolle Beschichtungsprozess durchführbar.

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

1.2. Zielsetzung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, transparente Mehrfachschichtsysteme als Barriereschichten im industriellen Maßstab abzuscheiden und hinsichtlich ihrer Permeationseigenschaften zu charakterisieren. Mit Blick auf die industrielle Anwendbarkeit scheint es sinnvoll, direkt mit einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren und mit Bahnbreiten von 1 m und mehr zu arbeiten. Hierzu wurde das PE-CVD-Verfahren gewählt, da es durch die Verwendung geringer Mengen an gasförmigen Precursoren sehr umweltfreundlich und später im Gebrauch kostengünstig ist. Weiterhin können funktionelle Beschichtungen schon im Nanometermaßstab erzeugt werden. Einer der größten Vorteile gegenüber anderen bisher vorgestellten Verfahren ist, dass durch Variation des Gasmischungsverhältnisses und der eingespeisten Leistung die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ihren späteren Anforderungen angepasst werden können [26]. Durch das Rolle-zu-Rolle-Verfahren wird die Abscheidung von Mehrfachschichtsystemen ohne Unterbrechung des Vakuumprozesses sichergestellt und der Gesamtprozess der Mehrfachbeschichtung wäre bei Bedarf sogar automatisierbar. Als Versuchsanlage für diese Arbeit dient eine 3,5 m^3 große PE-CVD-Anlage, welche Bahnware bis zu einer Breite von 2 m aufnehmen und über eine Umwickelvorrichtung beschichten kann.

Eine große Herausforderung bei transparenten Barriereschichten, wie sie in dieser Arbeit abgeschieden werden, stellt die Untersuchung von Schichtdefekten dar. Anders als bei metallhaltigen Beschichtungen können bei transparenten Schichten kleine Defektstellen nicht mittels mikroskopischer Verfahren detektiert werden. Aufgrund dieser Problematik bei transparenten Schichten muss in der vorliegenden Arbeit folgenden Fragen nachgegangen werden:

- Welche Methoden gibt es, um Fehlstellen in transparenten Schichten nachzuweisen?
- Muss zwischen verschiedenen Defektarten unterschieden werden, z.B. zwischen Fehlstellen, die auf der Oberflächenrauheit des Substrats basieren und Fehlstellen, die aus dem Beschichtungsprozess selber resultieren?
- Was sind die Ursachen für Beschichtungsfehlstellen? Wie lassen sich solche Fehlstellen vermeiden?

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

Um diesen Fragen nachzugehen, werden zunächst die einzelnen Schichttypen zum Aufbau eines Mehrfachschichtsystems genauer untersucht und hinsichtlich ihrer Eigenschaften optimiert. Im Anschluss daran erfolgt die Darstellung und Charakterisierung von Mehrfachschichtsystemen hinsichtlich ihrer Barriereeigenschaften.

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.

2. Niederdruckplasmapolymerisation

2.1. Plasma

Unter dem Begriff „Plasma“ ist der vierte Aggregatzustand zu verstehen, welcher auf Irving Langmuir (1928) zurückzuführen ist [28]. In Inagaki [29] wird die Abfolge der Aggregatzustände fest – flüssig - gasförmig am Beispiel vom Übergang Eis zu Wasserdampf beschrieben. Um den jeweils höheren Aggregatzustand zu erreichen, muss dem System Energie zugeführt werden. Dies kann z.B. durch eine Erhöhung der Temperatur erfolgen. Der 4. Aggregatzustand, das Plasma, ist erreicht, wenn die Moleküle immer stärker untereinander kollidieren und schließlich dissoziieren und eine Ionisation der Atome stattfindet.

In unserer Umgebung finden sich einige Beispiele für Plasmen, im Universum liegen sogar 99 % der Materie als Plasma vor [30]. Uns bekannte natürliche Plasmen sind z.B. Blitze und Polarlichter, aber auch in der technischen Anwendung finden sich immer mehr Beispiele, z.B. in der Halbleiterindustrie, bei der Werkstoffverarbeitung (Plasmaschweißen), aber auch im alltäglichen Leben z. B. in Form eines Plasmabildschirms.

In der Physik wird unter dem Begriff „Plasma“ ein reaktives, (teil-) ionisiertes Gas verstanden, welches sowohl aus freien, energiereichen geladenen Teilchen wie Ionen und Elektronen, als auch aus neutralen Teilchen wie Atomen und Molekülen besteht [31]. Die geladenen Teilchen entstehen, wenn z.B. mittels elektrischer Entladung Energie in die gasförmige Materie eingebracht wird. Hierbei entstehen elektronisch angeregte Zustände, wobei Elektronen die Atomhülle verlassen können. All diese Spezies zusammen bilden das sogenannte Plasma, welches im gasförmigen Zustand bei einer Gesamtbetrachtung von außen durch seine Quasineutralität[1] gekennzeichnet ist [32]. Diese Bezeichnung erfolgt, da sich die positiven und negativen Ladungen in der Gesamtheit ausgleichen, örtlich lokal jedoch die elektrische Neutralität verletzt sein kann. Das Ausgleichen der Ladungen erfolgt

[1] Quasineutralität bedeutet, dass die Dichten an positiven und negativen Ladungen in einem Plasma ungefähr gleich groß sind.

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

bei einer bestimmten Wellenlänge, der sogenannten Debye-Länge λ_D. Diese stellt eine wesentliche Bedingung für die Existenz des Plasmas dar [33]:

$$\lambda_D > n_0^{1/3} \quad \text{mit } n_0^{1/3} = \text{Teilchendichte}$$

2.2. Plasmapolymere Reaktionswege

In der industriellen Praxis werden Plasmen z.B. verwendet, um Substratoberflächen zu behandeln. Abbildung 2.1 zeigt drei mögliche Reaktionswege, wie ein Plasma auf eine Oberfläche wirken kann [34]. Je nach Art der zugefügten Gase wird zwischen schichtbildenden Reaktionen und nicht beschichtenden Reaktionen unterschieden.

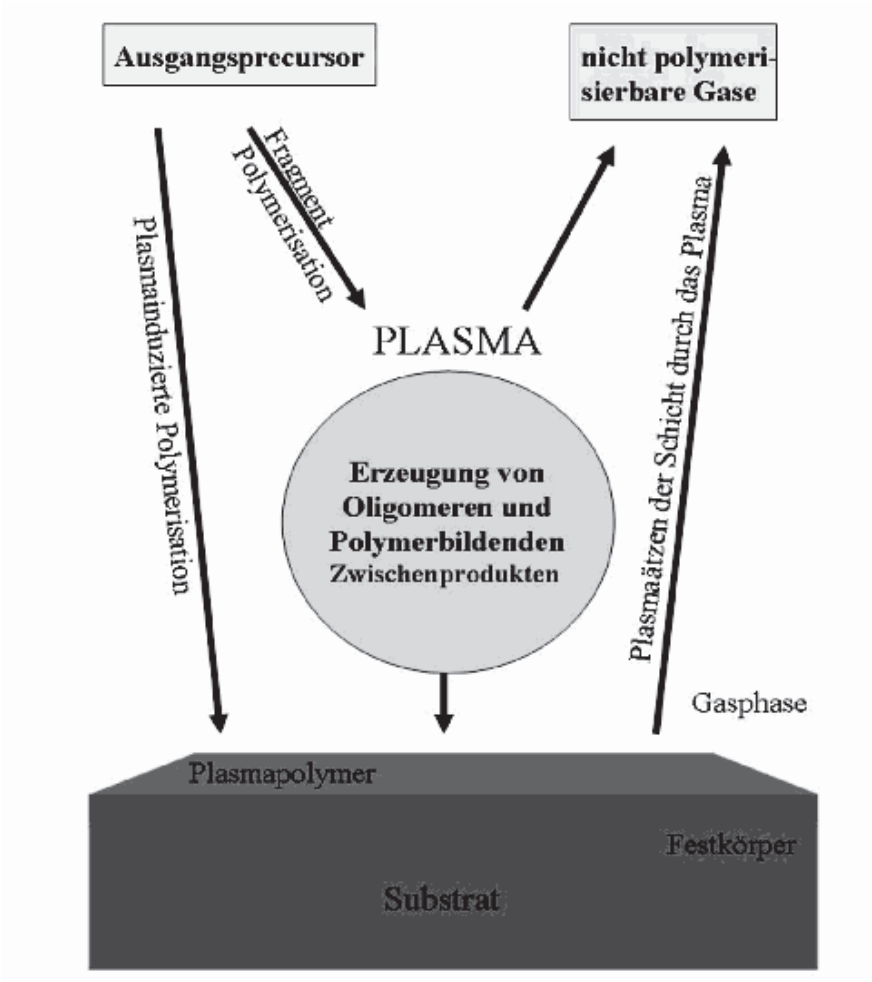


Abb. 2.1.: Mögliche Wirkungsweisen, die ein Plasma auf eine Substratoberfläche haben kann.

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

Oberflächenreinigung und Ätzen unter Plasmaeinfluss stellen nicht-beschichtende Reaktionswege dar. Ätzende Prozesse werden meist im Bereich der Halbleitertechnik verwendet, um Strukturierungen in eine Oberfläche einzubringen [35]. Plasmachemische Oberflächenreinigung findet Anwendung bei manchen Metallen und Kunststoffen unter Verwendung von stark reaktiven Gasen wie Sauerstoff. Hierbei werden organische Verunreinigungen und Kontaminationen durch eine plasmachemische Verbrennung von der Substratoberfläche entfernt und als leicht flüchtige Teilchen bzw. kleinste Fragmente direkt über das Pumpensystem abtransportiert [36].

Kunststoffsubstratoberflächen können über analoge Reaktionen in einen chemisch aktivierten Zustand überführt werden. Hierbei kommt es zu Bindungsbrüchen im Oberflächenbereich des Substrates, infolge derer Radikale und reaktive Gruppen, wie z.B. C-OH, gebildet werden können. Diese Radikale und reaktiven Gruppen reagieren mit den funktionellen Gruppen der aufzubringenden Schicht (Klebstoffe, Lacke oder plasmapolymere Schichten), was zu einer optimierten Haftung führt [37, 38, 39].

Schichtbildende Reaktionswege sind die Plasmapolymerisation [2], die in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, und die plasmainduzierte Polymerisation. Bei der plasmainduzierten Polymerisation [40] dient das Plasma nur der Initiierung des Beschichtungsprozesses. Durch die Wirkung des Plasmas kommt es durch ausreichende Energiezufuhr, z.B. durch einen Elektronenstoß, zum Bindungsbruch im Bereich einer Mehrfachbindung. Über die Radikale können nun Reaktionen ablaufen, welche sich als dünne Schichten auf dem Substrat abscheiden. Da die Precursoren nicht mit dem Plasma reagieren, wird in der Praxis noch ein weiterer Gasstrom (z.B. Argon) mit in die Plasmakammer geleitet [41]. Es handelt sich um eine Molekülpolymerisation und nicht um eine Fragmentpolymerisation, wie es bei der Plasmapolymerisation der Fall ist.

[2] Plasmapolymerisation bzw. Fragmentpolymerisation sind deutsche Synonyme für PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition).

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

2.2.1. Plasmapolymerisation

In dieser Arbeit wird als schichtbildender Reaktionsweg die Plasmapolymerisation (Fragmentpolymerisation [42]) verwendet. Diese stellt ein schnelles, weitgehend zerstörungsfreies Verfahren zum Abscheiden dünner Polymerschichten dar [4]. Die Schichten entstehen direkt aus der Gasphase, weshalb auch von einem trockenchemischen Prozess gesprochen wird. Durch Aufbringen dünner Schichten im Mikrometer- bis Nanometerbereich können die Eigenschaften von Festkörpern in mechanischer, elektrischer, optischer oder auch chemischer Hinsicht je nach späterer Anwendung angepasst werden, ohne das Bulk-Material zu verändern [43]. Bei der Plasmapolymerisation wird lediglich die Oberfläche der Festkörper verändert. Plasmapolymere Beschichtungen finden in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung, z.B. bei Composite Materialien [44], antibakteriellen Beschichtungen [45] und bei Lebensmittelverpackungen [46, 47].

In typischen industriellen Anwendungen erfolgt die Erzeugung des Plasmas durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. Hierdurch werden die freien Elektronen im Plasma beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen stoßen auf den Precursor [3], welcher kontinuierlich in die Kammer eingeleitet wird und fragmentieren diesen in kleinere Einheiten. Es entstehen, abhängig von der Precursorausgangsstruktur und der über einen HF-Generator (Hochfrequent-Anregung) eingespeisten elektrischen Leistung, unterschiedliche Fragmenteinheiten, als auch freie Elektronen. Dadurch liegen bei der Plasmapolymerisation keine regelmäßigen Wiederholungseinheiten mehr vor. Der Schichtaufbau erfolgt sukzessive von der Substratoberfläche ausgehend unter dreidimensionaler Vernetzung der Fragmente. Diese dreidimensionale Vernetzung stellt einen wesentlichen Unterschied gegenüber den herkömmlich synthetisierten Polymeren aus der Nasschemie dar. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Unterschiede zwischen der klassischen Polymerisation und der Plasmapolymerisation.

Bei den klassischen Polymeren besteht das Polymer aus immer gleichen Wiederholungseinheiten, den Monomeren, welche zu langen Polymerketten verknüpft sind. Ein Beispiel hierfür ist das PET, dessen Synthese – wie in Kapitel 4 im Detail

[3] Precursor ist in der Plasmaphysik ein Synonym für Monomer.

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

erläutert – über eine Polykondensation der beiden Monomere Ethandiol und Terephthalsäure verläuft (s. hierzu auch Abb. 2.2.a). In dem Thermoplasten PET liegen die linearen Makromoleküle amorph oder z.T. auch teilkristallin vor. Als intermolekulare Kräfte wirken hauptsächlich van-der-Waals-Kräfte, die durch Erwärmen überwunden werden können, was zur Erweichung des Kunststoffes führt und somit die Warmverformbarkeit ermöglicht.

Verwendet man bei der Synthese von Polykondensaten trifunktionelle statt bifunktionelle Monomere, so bilden sich Duroplaste, welche aus engmaschig vernetzten Makro-molekülen bestehen. Infolge der engmaschigen Vernetzung sind die Duroplasten nicht mehr warmverformbar, sie müssen daher unmittelbar bei ihrer Synthese in die endgültige Form gebracht werden. Ein Beispiel für die Bildung eines Duroplasten zeigt die Abbildung 2.2.b. Hier reagiert die Dicarbonsäure Terephthalsäure mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin statt, wie im Beispiel der PET-Bildung, mit Ethandiol. An den drei Hydroxylgruppen des Glycerinmoleküls können nun drei Terephthalsäuremoleküle per Esterbindung gebunden werden, sodass verzweigte und schließlich dreidimensional vernetzte Makromoleküle entstehen, was das Charakteristikum von Duroplasten ist.

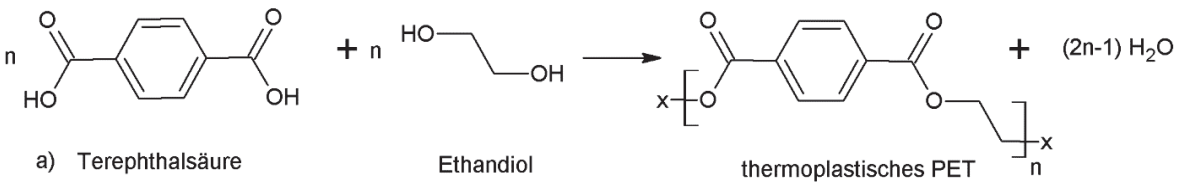


Abb. 2.2.a: Struktureller Aufbau eines konventionell hergestellten Thermoplasten

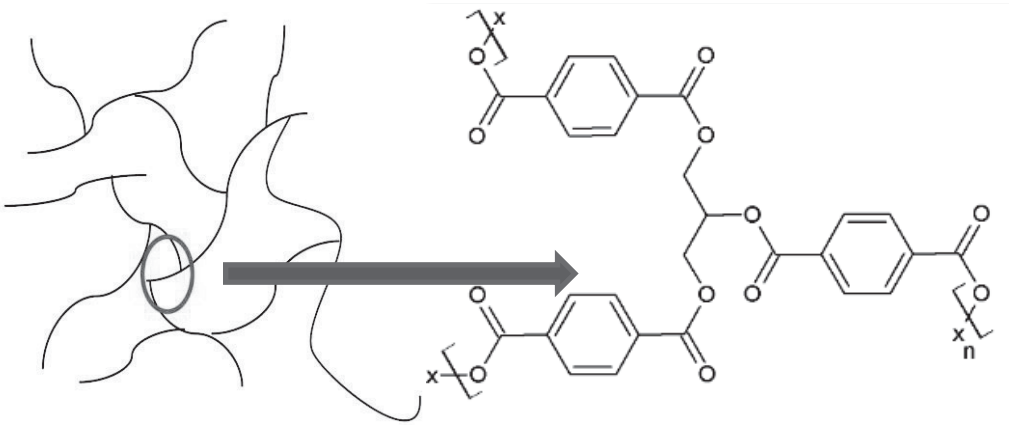


Abb. 2.2.b: Ausschnitt eines Duroplasten aus den Monomeren Terephthalsäure und Glycerin

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

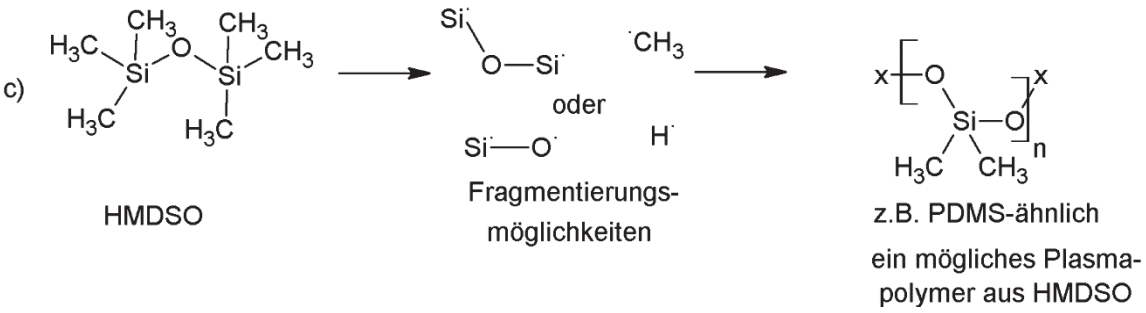


Abb. 2.2.c zeigt eine Möglichkeit des Plasmapolymers aus dem Precursor HMDSO.

Bei der Plasmapolymerisation ist das Ergebnis ebenfalls eine engmaschige dreidimensionale Vernetzung. Allerdings sind hier keine regelmäßig angeordneten Monomer-moleküle erhalten, sodass keine gleichen Wiederholungseinheiten vorliegen. Die Moleküle der Precursoren, die man als Ausgangsstoffe einsetzt, werden im Plasmaprozess weitgehend fragmentiert und diese Fragmente – nur aus einem oder wenigen Atomen bestehend – reagieren anschließend zu einem engmaschig vernetzten und amorphen Plasmapolymer. Aufgrund der geringen Größe der Fragmente ist die dreidimensionale Vernetzung von Plasmapolymeren viel engmaschiger als bei Duroplasten. Plasmapolymere sind daher unlöslich und verfügen über keinerlei thermoplastische Eigenschaften.

2.2.1.1. HMDSO basierte Plasmapolymere und ihre Eigenschaften

Als Precursor wird in der vorliegenden Arbeit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) verwendet. Das HMDSO-Molekül besteht aus einem Sauerstoffatom an das zwei Siliziumatome gebunden sind, welche noch je drei Methylgruppen binden. Mit der Summenformel $C_6H_{18}Si_2O$ weist HMDSO eine molare Masse von 162 g/mol auf. Bei Raumtemperatur liegt HMDSO als Flüssigkeit vor, weist aber einen Dampfdruck von 20 mbar auf [48], weshalb es für die Überführung in die Gasphase in der Vakuum-Plasmakammer gut geeignet ist.

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

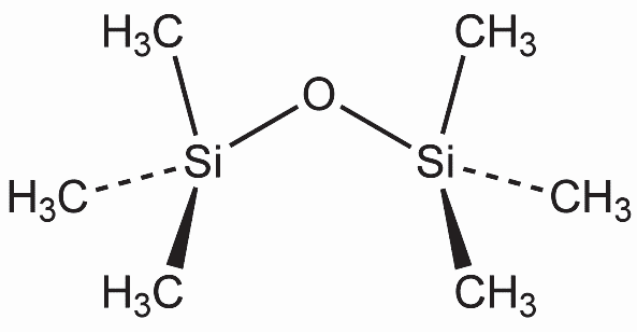


Abb. 2.3: Strukturformel von HMDSO [45]

Im Plasma kommt es zu Stößen der hochenergetischen Elektronen mit den Precursor-molekülen, was zu einer Fragmentierung der Precursormoleküle führt. Die Häufigkeit der Elektronenstoßprozesse hängt von der mittleren freien Weglänge der Teilchen im Plasma ab. Gesteuert werden kann dies über die Prozessparameter Leistung, Gasfluss und Prozessdruck [46, 49]. Die mittlere freie Weglänge [50] berechnet sich nach der Formel $\lambda = \frac{1}{n \bullet \sigma}$ aus der Teilchendichte n und dem Wirkungsquerschnitt σ [4]. Unter der freien mittleren Weglänge wird die durchschnittliche Weglänge verstanden, die ein Teilchen ohne Wechselwirkungen mit anderen Teilchen zurücklegt. Mit Wechselwirkungen ist hier jegliche Art von Stoßprozessen gemeint, bei denen es zu einer Energie- oder Impulsänderung der Teilchen kommt.

Weiterhin ist die eingespeiste Leistung ein wichtiger Parameter zur Einstellung des Fragmentierungsgrades [51, 52]. Um dies zu verdeutlichen, werden in Abbildung 2.4 die Fragmentierungsmöglichkeiten von HMDSO in Abhängigkeit von den Bindungsenergien zwischen den einzelnen Elementen dargestellt.

[4] Der Wirkungsquerschnitt ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen zwei Teilchen eine Wechselwirkung (Absorption, Streuung etc.) stattfindet.

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

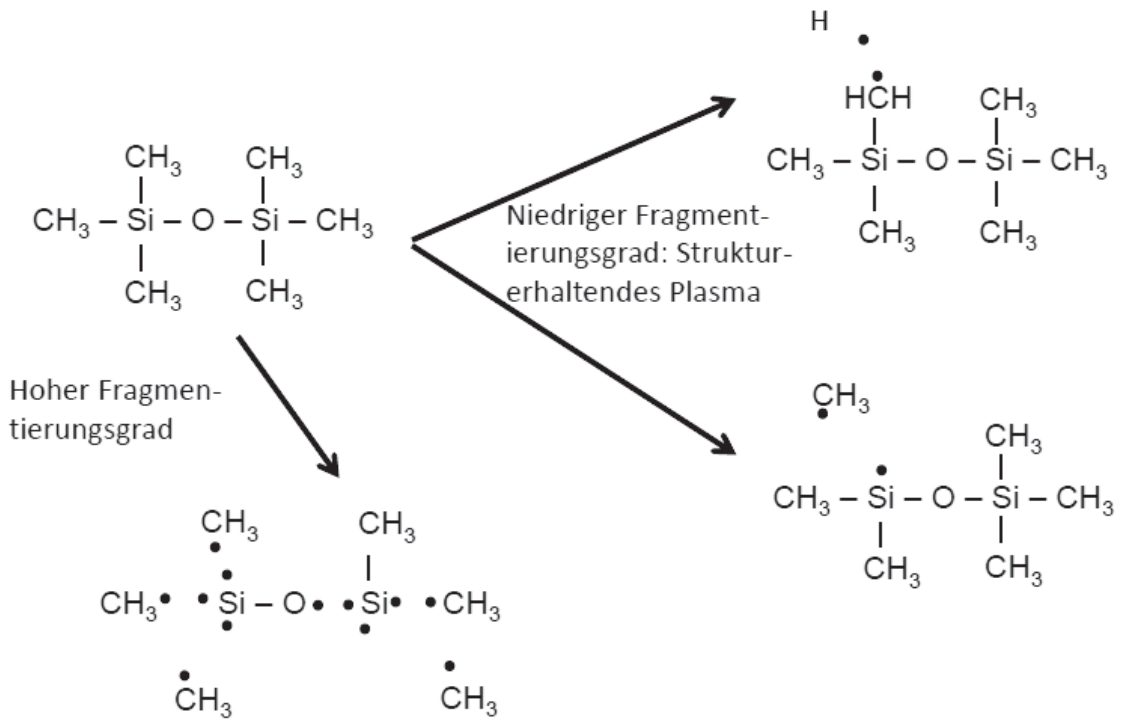


Abb. 2.4: Fragmentierungsmöglichkeiten von HMDSO unter Plasmaeinwirkung

Die schwächsten Bindungen im HMDSO sind mit einer Bindungsenergie von 306 kJ/mol die Si-C-Bindungen. Diese werden unter Plasmaeinwirkung häufiger bzw. bereits bei geringerer Anregungsenergie gebrochen als die stabileren C-H-Bindungen (416 kJ/mol) und erst recht als die Si-O-Bindungen mit einer Bindungsenergie von 444 kJ/mol [53].

Aufgrund der unterschiedlichen Fragmentierungsmöglichkeiten von HMDSO können unter Zugabe von Sauerstoff (O_2) und unter Plasmaeinwirkung chemisch unterschiedlich aufgebaute Schichttypen mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften gebildet werden. Das Spektrum reicht hierbei von Schichten mit einer SiO_x-Grundstruktur mit überwiegend anorganischem Charakter bis hin zu Schichten mit einer SiO_xC_y-Grundstruktur, welche einen deutlich organischen Charakter aufweisen [54, 55].

Der Schichtaufbau lässt sich insbesondere durch die Prozessparameter eingespeiste Leistung [56], das Gasverhältnis von HMDSO zu O_2, sowie durch den Gesamtgasfluss beeinflussen [52, 57, 58]. Ausführliche Untersuchungen über den Einfluss der Leistung auf die Fragmentbildung von HMDSO wurden von Wavhal et al. [59] durchgeführt und dokumentiert. Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte ge-

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

zeigt werden, dass bei einem reinen HMDSO-Plasmaprozess der Peak bei m/z = 147 die höchste Intensität aufweist. Dieser steht für $Si_2O(CH_3)_5^+$, es wurde eine Methylgruppe abgespalten [59].

Unter starker Leistungs- und Sauerstoffzufuhr kann es zur Abspaltung aller Methylgruppen kommen, was eine plasmachemische Verbrennung zu den leichtflüchtigen Substanzen CO_2 und H_2O zur Folge hat. Die noch verbleibenden Si-O-Si-Fragmente können unter Beteiligung des zugegebenen Sauerstoffs zu SiO_x-Schichten reagieren.

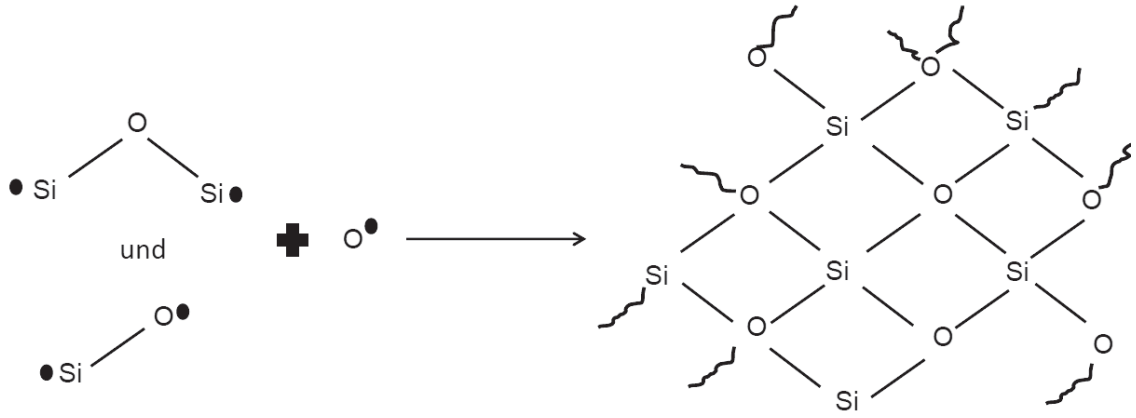


Abb. 2.5.: Reaktion von HMDSO mit Sauerstoff zu einer SiO_2-ähnlichen Struktur

Bei geringer Leistungszufuhr reicht [53] die eingespeiste Energie nicht aus, um die Kohlenwasserstoffe vollständig abzuspalten. Es liegt ein niedriger Fragmentierungsgrad vor, bei dem eine Struktur, ähnlich der von Polydimethylsiloxan (PDMS), überwiegt. Die Struktur des Fragments ähnelt noch weitgehend der Struktur des Precursors HMDSO und es wird von einem strukturerhaltenden Plasma gesprochen.

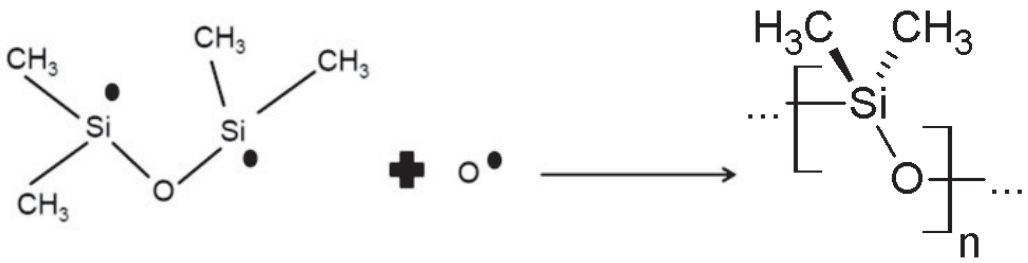


Abb. 2.6.: Reaktion von HMDSO und Sauerstoff zu einer PDMS- ähnlichen Struktur

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

Der Aufbau der plasmapolymeren Schichten hängt neben der Leistung und dem Gasverhältnis sehr stark von dem eingestellten Druck während der Polymerisation ab. Ist der Arbeitsdruck hoch gewählt ($p > 0{,}04$ mbar für SiO_x-Schichten), können sich bereits erste Oligomere (Agglomerate) in der Gasphase bilden [60], um dann als solche in die Schicht eingebaut zu werden. Dies ist mit einer erhöhten Teilchendichte in der Prozesskammer zu begründen. Zusätzlich kann dieser Prozess durch einen zu geringen Gasfluss verstärkt werden.
Kommt es zu einer solchen Agglomeratbildung, so ist die Anordnung der sich abscheidenden Agglomerate nicht mehr lückenlos, sondern führt zu einer Erhöhung der Schichtrauheit im Nanometermaßstab und somit werden die entstehenden Schichten poröser. Dies gilt es gerade bei der Abscheidung von Barriereschichten zu vermeiden, welche eine gleichmäßige und vor allem dichte Struktur vorweisen müssen.

2.3. Verwendete Niederdruckplasmaanlage

Die Niederdruckplasmaanlage (ND-Plasmaanlage), die im Eigenbau am Fraunhofer IFAM (Abteilung Plasmatechnik und Oberflächen – PLATO -) entstand, dient abhängig von den eingesetzten Gasen sowohl der Reinigung und Aktivierung von Substratoberflächen, als auch der plasmapolymeren Beschichtung mit diversen funktionalen Schichttypen. Durch Zusatzvorrichtungen, welche in der Plasmaanlage positioniert werden können, können die unterschiedlichsten Substratgeometrien bearbeitet werden: Platten, Hohlkörper, Folien, Schüttgut etc. Mit einem Volumen von 3500 l kann die zylindrisch geformte Anlage für industrielle Zwecke genutzt werden [61].

In dieser Arbeit dient die Anlage der Beschichtung von Folienbahnware, d.h. es können Folienwickel bis zu einer Breite von 2 m beschichtet werden. Hierzu wurde eine Wickelvorrichtung verwendet. Diese Vorrichtung besteht aus zwei Folienaufnahmerollen und vier Umlenkrollen. Somit kann die Beschichtung von Bahnware im kontinuierlichen Betrieb erfolgen.

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

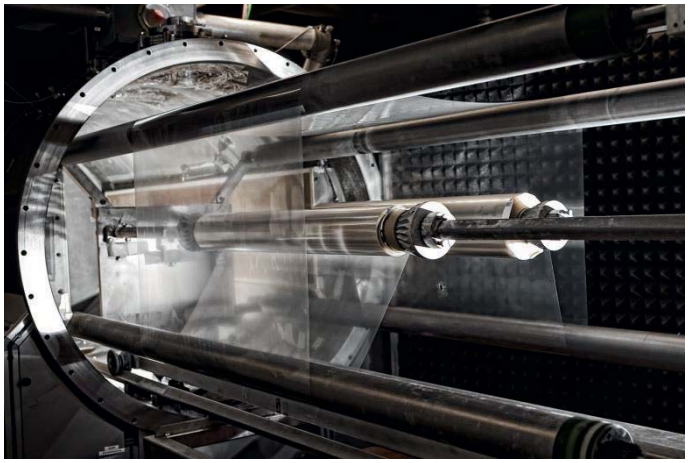


Abb. 2.7.: PE-CVD-Anlage mit Blick auf die Umwickelvorrichtung zur Beschichtung von Bahnware (© Fraunhofer IFAM)

Abbildung 2.8. zeigt den generellen Aufbau der Niederdruckplasmaanlage. Aufgrund der Größe der Plasmakammer sind zwei Vakuumpumpenstände verbaut, welche zusammen eine Nennsaugleistung von ca. 8000 m^3/h im Arbeitsdruckbereich aufweisen. Um in der Kammer eine homogene Zusammensetzung der Fragmente zu gewährleisten, was wiederum Voraussetzung für eine homogene Beschichtung ist, sind die beiden Butterflyventile [5] zu den Pumpensystemen einmal im vorderen und einmal im hinteren Teil der Kammer angeordnet. Insgesamt kann ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht werden. Die Druckmessung während der Evakuierung und des Beschichtungsprozesses erfolgt über einen Absolutdruck-Sensor. Der Arbeitsdruck liegt um $1 \cdot 10^{-2}$ mbar und kann über die Butterflyventile geregelt werden.

[5] Butterfly-Ventile sind Ventile, die in der Vakuumtechnik zur Regelung des Gasflusses eingesetzt werden. Durch Verstellen der Klappen kann die Saugleistung der Pumpen variiert werden. Ist die Klappe vollständig geöffnet, so ist die Saugleistung hoch und die Verweildauer der Fragmente in der Kammer kurz.

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

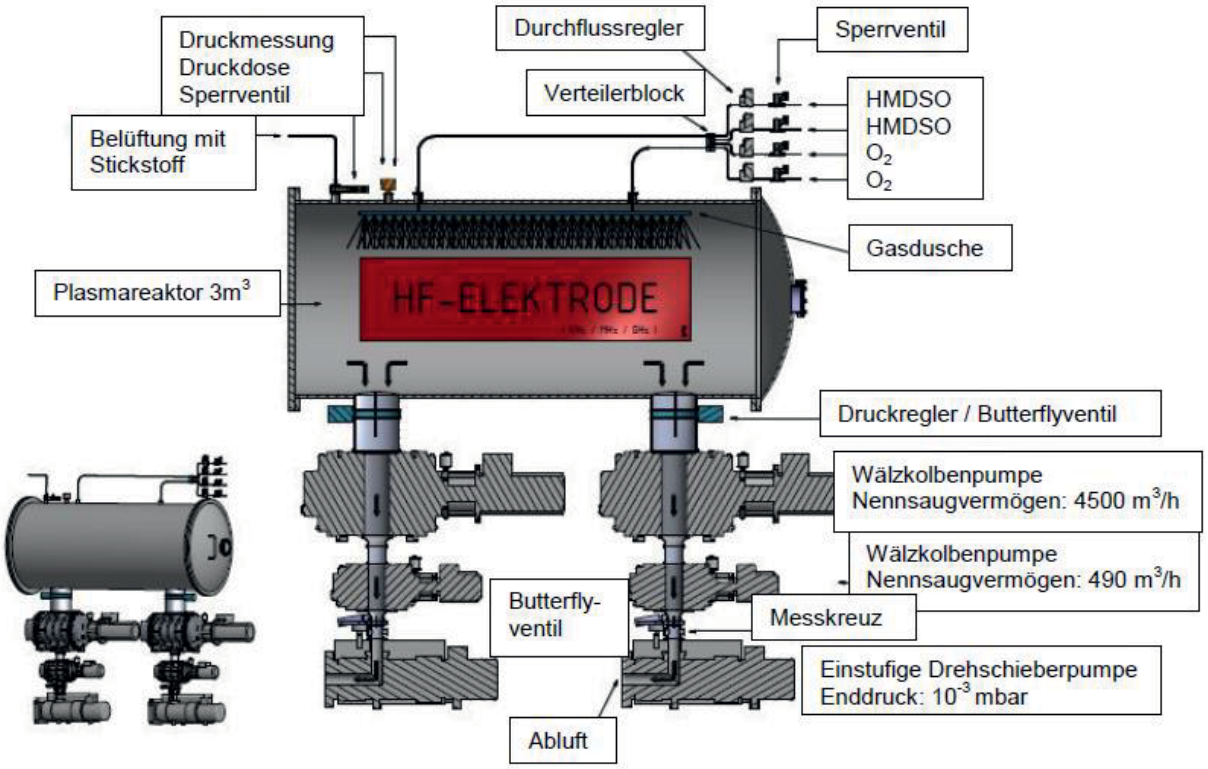


Abb. 2.8.: Skizze der hier verwendeten Niederdruckplasmaanlage (© Fraunhofer IFAM)

Die bei der Beschichtung verwendeten Gase werden über zwei 2 m lange Gaszuleitungsrohre, welche an der Decke der Anlage befestigt sind, in die Kammer eingelassen. Zum homogenen Einlass der Gase weisen die Vierkantrohre auf der Unterseite Löcher mit einem Durchmesser von 2 mm im Abstand von 3 cm auf. Anhand von Schichtdickenmessungen sowie IR-Messungen konnte im Vorfeld der Arbeit gezeigt werden, dass auch bei einer Bahnware von 2 m Breite eine gleichmäßige Gasversorgung vorliegt.

Eine gleichmäßige Gasversorgung wird mit Hilfe von Durchflussreglern sichergestellt. Für HMDSO stehen zwei Regler mit einem maximalen Durchfluss von 70 sccm bzw. 300 sccm zur Verfügung, für Sauerstoff zwei Regler mit einem maximalen Durchfluss von 1000 sccm bzw. 10000 sccm. Das in dieser Arbeit verwendete HMDSO von der Firma Darwin weist eine Reinheit von 99,5 %, der verwendete Sauerstoff von der Firma Linde weist eine Reinheit von 99,5 % auf.

Zu Beginn des Beschichtungsprozesses werden die Gasflussregler geöffnet und die Gase ohne Zündung des Plasmas in die Kammer geleitet, bevor sie über das Pumpensystem in die Absaugung gelangen. Durch diesen Schritt wird sicherge-

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

stellt, dass Restgase aus der Leitung und der Kammer gespült werden und so die Schichtbildung nicht negativ beeinflussen.

Nach dem Spülen der Gasleitungen und dem Einstellen eines stabilen Gasflusses erfolgt die Zündung des Plasmas. Hierzu dienen neben einem RF-Generator (Radiofrequenz Anregung; Hüttinger Typ: IS 7,5kW) mit einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz zwei große Plattenelektroden, welche an den Seitenwänden des Zylinders angebracht sind. Diese Plattenelektroden weisen je eine Größe von 2 m x 0,5 m auf.

Die komplette Steuerung der Anlage erfolgt über eine PC-gestützte Software. Die Steuerung umfasst das Evakuieren der Kammer, das Einstellen und Kontrollieren der Prozessparameter (Leistung, Gasflüsse, Wickelgeschwindigkeit, Druck, Zünden des Plasmas etc.) sowie das Belüften der Kammer nach erfolgter Beschichtung.

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.

3. Permeation

3.1. Permeation durch Polymere - Wechselwirkungen

Als Permeation wird generell ein Stofftransport durch ein Material verstanden [62]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Permeation von Sauerstoff beruhend auf Diffusion durch eine Polymerfolie. Die Permeationsrate für Gase ist hierbei abhängig vom strukturellen Aufbau und der Dicke der Polymerfolien. Der Grad der Durchlässigkeit, also der Permeation, ist vom Kristallinitätsgrad des thermoplastischen Polymers abhängig – mit steigender Kristallinität nimmt der Permeationskoeffizient P beträchtlich ab [63, 64]. Generell können zwei Permeationsrouten betrachtet werden. Eine Möglichkeit stellt die Permeation durch größere Fehlstellen im Polymer dar [7]. Hierbei findet die Permeation aufgrund eines Partialdruckgefälles entlang der Poren statt. Eine weitere Permeationsroute wird durch das Lösungs-Diffusions-Modell [65] beschrieben. Die Permeation verläuft entlang eines Konzentrationsgradienten durch einen intakten Feststoff. Je niedriger dieses Konzentrationsgefälle ist, desto geringer fällt die Permeationsrate aus. Im Gegensatz zu Polymeren ist die Barriereschicht im besten Fall nahezu frei von Defekten. Wie der Name Lösungs-Diffusions-Modell schon aussagt, findet die Permeation hauptsächlich durch Absorption und Diffusion statt und der Permeationskoeffizient P kann als Funktion dieser beiden Vorgänge beschrieben werden [10, 65].

$$P = S \bullet D$$

Der Permeationskoeffizient stellt das Produkt aus der Löslichkeit S der permeierenden Substanz und dem Diffusionskoeffizienten D dar und ist somit ein Maß für den Teilchenstrom durch das Material. Er gibt die Gasmenge an, die in einer bestimmten Zeit durch eine Schicht mit einer definierten Fläche und Dicke diffundiert und wird mit der Einheit [$cm^3 \bullet cm^1 \bullet cm^{-2} \bullet bar^{-1} \bullet sec^{-1}$] angegeben.

Neben der Absorption, also der Aufnahme von Gasen [66] in das Material, und der Diffusion finden noch zwei weitere Wechselwirkungen zwischen dem Gas und dem Polymer statt, wie die Abbildung 3.1 darstellt. Hierbei handelt es sich um die Adsorption und Desorption, welche zusammen mit der Absorption im nachfolgenden Kapitel „Sorption“ beschrieben werden [67].

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

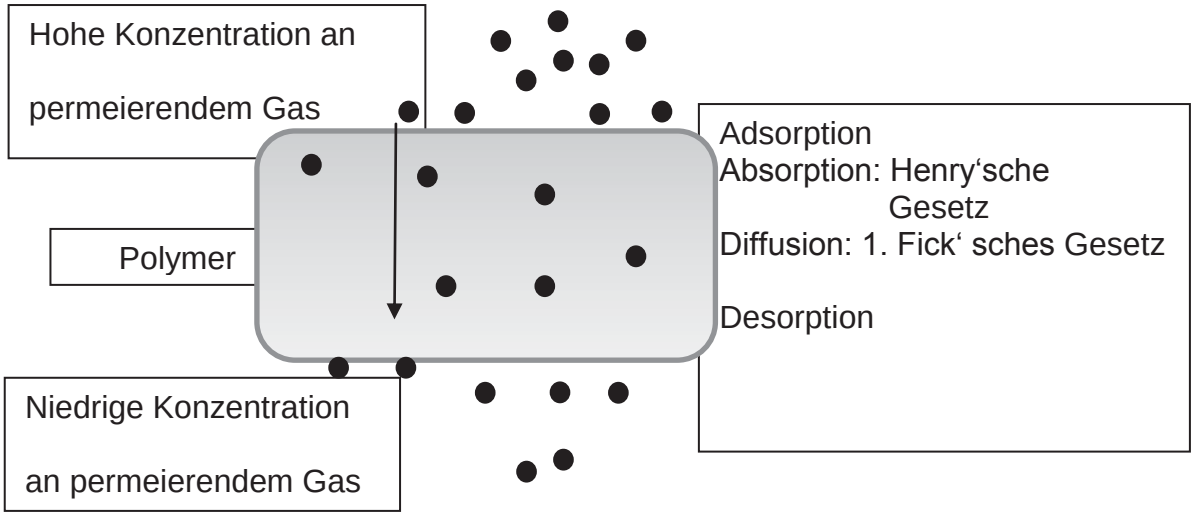


Abb. 3.1: Darstellung der ablaufenden Wechselwirkungen bei der Permeation

3.1.1. Sorption

Die Sorption kann in die Aspekte Adsorption, Absorption und Desorption unterteilt werden. Hierbei stellt die Absorption den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess dar [68]. Die Adsorption beschreibt die Anlagerung des Gases an der Feststoffoberfläche, bevor das Gas absorbiert, also im Feststoff aufgenommen wird. Die Adsorption von Gasen an der Materialoberfläche erfolgt entweder physikalisch durch Van-der-Waals-Kräfte oder auch chemisch mittels kovalenter Bindungen [69]. Unter der Voraussetzung, dass die sorbierte Substanz homogen im Polymer dispergiert, erfolgt die Absorption nach dem Henry'schen Gesetz [70] $c = S \bullet p$. Hierbei entspricht S dem Löslichkeitsfaktor und p dem Partialdruck des Gases [68]. Im Allgemeinen gibt das Henry'sche Gesetz das Löslichkeitsverhalten von Gasen in einer Flüssigkeit wieder, kann aber auch angewandt werden auf die Permeation von Gasen durch einen Feststoff unter der Voraussetzung, dass es nicht zu chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Gas und dem Feststoff kommt [71]. Dies ist bei Polymeren dann gegeben, wenn die Sorption oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erfolgt [67].

Unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen nichtlineare Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit und der Konzentration der zu lösenden Substanz vor. Hier gilt das Dual-Sorptions-Modell [72, 73]. Dieses Modell berücksichtigt nicht nur das Löslichkeitsverhalten nach Henry, sondern beschreibt zusätzlich die Lösung des permeierenden Gases in Mikrohohlräumen innerhalb der Polymermatrix. Dieses

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

Modell gilt es anzuwenden, wenn die Permeation unterhalb der Glasübergangstemperatur stattfindet. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die Beweglichkeit der Makromolekülketten deutlich eingeschränkt, die Makromolekülketten liegen starr vor. Nicht alle eingelagerten Gase haben demnach die gleiche Umgebung, wodurch die Art der Absorption deutlich schwanken kann. Unter Berücksichtigung von Mikrohohlräumen wird das Dual-Sorption-Modell wie folgt beschrieben:

$$S = S_H + \frac{c_H b}{1 + bp}$$

S_H entspricht dabei dem Löslichkeitskoeffizienten nach Henry. c_H beschreibt die Leerstellensättigungskonstante, während b die Leerstellenaffinitätskonstante darstellt. Diese Konstanten sind abhängig vom Aufbau des Polymers, genauer vom Kristallinitätsgrad des Polymers und beschreiben den Konzentrationsverlauf bei der Adsorption nach Langmuir. Je amorpher ein Polymer ist, desto mehr Mikroräume sind vorhanden [74, 75]. Es konnte nachgewiesen werden, dass für die Diffusion im Festkörper das Henry'sche Gesetz relevant ist, die Sorption nach Langmuir zeigt eine zu geringe Mobilität auf [76].

3.1.2. Diffusion

Unter Diffusion werden Bewegungsvorgänge von Teilchen aufgrund eines bestehenden Konzentrationsgradienten verstanden [77]. Die Diffusion von Gasen erfolgt über Platzwechselvorgänge im Polymerfestkörper und kann mit Hilfe der Theorie des „freien Volumens" [78] erläutert werden. Laut Turnbull und Cohen [79] wird bei dem Volumen von Polymeren unterschieden zwischen dem Van-der-Waals-Volumen der Polymerketten und dem freien Volumen, also dem Volumen, welches der Gesamtheit der Mikrohohlräume entspricht.

Da die Diffusion aufgrund von Platzwechselvorgängen der Gasteilchen innerhalb des freien Volumens in dem Polymerfestkörper erfolgt, zeigt die Diffusionsrate eine starke Abhängigkeit von dem Kristallisationsgrad des Polymers. Bei vollständig kristallisierten Festkörpern ist die Diffusion sehr gering, da nur wenige Mikrohohlräume vorliegen. Je amorpher ein Material ist, desto ungeordneter liegen die Molekülketten vor und das freie Volumen nimmt zu. Unter der Annahme, dass anhand einer Membran eine Zelle so geteilt wird, dass in einem Raum eine gleich-

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

bleibend hohe Konzentration vorhanden ist, während der andere Raum eine niedrige Konzentration aufweist, kann der Fluss im stationären Zustand mit dem Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben werden [50, 77]:

$$J = -D \bullet \frac{dc}{dx}$$

Hierbei stellt D den Diffusionskoeffizienten dar und $\frac{dc}{dx}$ gibt das Konzentrationsgefälle entlang der Polymerdicke wieder. Die Teilchenstromdichte J ist proportional zu dem Konzentrationsgefälle und liefert eine quantitative Aussage über die Bewegung der Teilchen [50].

Zur Betrachtung der zeitlichen und örtlichen Konzentrationsänderungen innerhalb des Verbundes muss das 2. Fick'sche Gesetz herangezogen werden. Somit kann die Konzentration an einer beliebigen Stelle innerhalb der Folie ermittelt werden.

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t}\right) = \left[\frac{\delta c}{\delta x} \bullet \left(D \bullet \frac{\delta t}{\delta x}\right)\right]$$

In dieser Arbeit ist zur Betrachtung der Diffusion das 1. Fick'sche Gesetz ausreichend, da die Betrachtungsweise eindimensional über eine nahezu homogene Folie erfolgt, d.h. die Konzentration nimmt innerhalb der Folie entlang der Diffusionsrichtung linear ab.

3.2. Permeation durch dünne anorganische Schichten

Dünne abgeschiedene bzw. aufgedampfte Barriereschichten werden in der Literatur als nahezu undurchlässig beschrieben. Eine Permeation findet überwiegend über Defekte [80, 81] einer Barriereschicht statt, und der Umfang der Permeation ist somit abhängig von der Anzahl und der Größe der Defekte [82, 83]. Hinsichtlich der Größe der Defekte unterscheiden Roberts et al. [84] zwischen Makrodefekten, Nanodefekten und Gitterdefekten:

- Makrodefekte stellen Schichtdefekte in einer Größenordnung von mehreren nm bis hin zu mehreren µm dar. Hierzu zählen neben Defekten, hervorgerufen durch Staub und Partikel auf dem Grundsubstrat, auch Risse in der Barriereschicht [85]. Durch solche Defekte können die Gase nahezu ungehindert

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

diffundieren (freie Diffusion). Die Strömung erfolgt viskos, was bedeutet, dass die diffundierenden Teilchen überwiegend mit sich selber wechselwirken. Sowohl Affinito et al. [86], Sobrinho et al. [70, 82] und Hanika [12] behandeln in ihren Arbeiten die Diffusion durch solche Makrodefekte, welche ihrer Ansicht nach ausschlaggebend für die Permeation von Gasen, insbesondere von Sauerstoff, durch anorganische Barriereschichten sind.

- Bei Nanodefekten mit einer Größenordnung zwischen 0,3 nm und einem nm bildet hingegen die Grenzflächendiffusion die Grundlage der Permeation [84]. Hier herrscht vorwiegend molekulare Strömung, die Gasteilchen wechselwirken hauptsächlich mit den Wänden der Defekte. Affinito et al. [87] zeigen, dass die Dichte solcher Nanodefekte etwa vier Größenordnungen höher ist als die Dichte von Makro-defekten. Nanodefekte sollen nach Roberts [84] die Hauptursache für die Permeation von Wasserdampf durch anorganische Barriereschichten darstellen.
- Gitterdefekte werden als Fehlstellen im atomaren Bereich von Festkörperstrukturen beschrieben. Diese Art von Fehlstellen kann allerdings aufgrund ihrer Größe (<0,3 nm) für die Permeation von Sauerstoff durch Barriereschichten vernachlässigt werden. Der Van-der-Waals-Radius für atomaren Sauerstoff liegt mit einer Größe von 152 pm (≡ 0,15 nm) in der Größenordnung solcher Gitterdefekte [88].

Im Folgenden wird nur auf die aus der Literatur bekannten Permeationsmodelle eingegangen, welche sich mit der freien Diffusion durch defektbehaftete Schichten befassen. Hierbei unterscheiden sich die aus der Literatur bekannten Permeationsmodelle nach der Art und der Anzahl der Defekte. Ausgehend von dem idealen, völlig undurchlässigen Laminatmodell, bei dem die dünne Schicht durchgehend und ohne Defekte vorliegen soll, werden weitere Modelle erläutert, welche von defektbehafteten Schichten ausgehen und somit eine begrenzte Durchlässigkeit erklären.

3.2.1. Ideales Laminat-Modell

Das ideale Laminatmodell [89] beschreibt Schichten, welche frei von Defekten sind. Somit können die Permeationskoeffizienten der einzelnen Schichten über die dazugehörigen Schichtdicken rechnerisch ermittelt werden.

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

Die Schicht mit dem kleinsten Permeationskoeffizienten begrenzt dabei den Permeationswert des Gesamtschichtsystems. Auf dieses Modell wird hier nicht näher eingegangen, da Defektbildung zwar minimiert, aber nicht gänzlich verhindert werden kann.

3.2.2. Bedeckungsmodell

Bei dem Bedeckungsmodell [90] (auch Coverage Modell genannt) wird davon ausgegangen, dass die Beschichtung selber für Gase undurchlässig ist, und dass Permeation ausschließlich über Defekte stattfindet. Hierbei ist die Permeation direkt proportional zum Verhältnis der unbeschichteten zur gesamten Fläche ($\Theta = \frac{A_{unbeschichtet}}{A_{gesamt}} = \frac{\pi n r^2}{\pi r_1^2}$).

$$P_{Gesamt} = P_{Folie} \cdot \Theta$$

P_{Gesamt} stellt die Permeationswirkung der beschichteten Folie dar und ergibt sich aus dem Permeationskoeffizienten der reinen Folie P_{Folie} sowie dem Verhältnis von unbeschichteter Fläche zu beschichteter Fläche (Θ). Θ berechnet sich aus der Anzahl n und dem Radius r der Defekte. Abbildung 3.3 zeigt in Weiß die Stellen, bei der die Beschichtung Defekte aufweist. Die Defekte haben keine definierte Größe und Form.

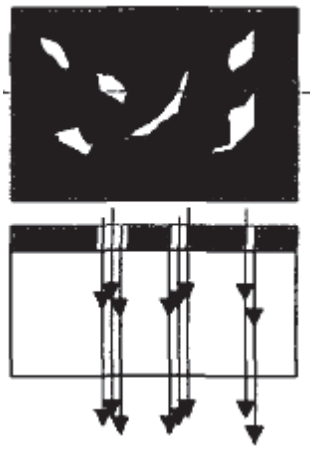


Abb. 3.3: Gaspermeation durch ein Zweifachschichtsystem – Polymer und Beschichtung – anhand des Bedeckungsmodells [93]

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

Das Bedeckungsmodell beschreibt den einfachsten Fall, wie ein Gas durch Defekte diffundiert.

3.2.3. Pinhole-Modell

Prins und Hermans [80] entwickelten 1958 die von Decker [90] zum Coverage Modell entwickelte Formel weiter. Sie gehen ebenfalls davon aus, dass die Permeation ausschließlich an Defekten stattfindet. Weiterhin gehen sie davon aus, dass die Defekte in der Schicht kreisförmig sind und über einen definierten Radius beschrieben werden können [80]. Der Hauptaspekt des Modells nach Prins und Herman ist, dass Gase nicht nur gerichtet durch einen Defekt diffundieren, sondern dass sie im Substrat aufgrund teilkristalliner Strukturen in Richtung des Konzentrationsgradienten streuen können, wie die Abbildung 3.4 zeigt.

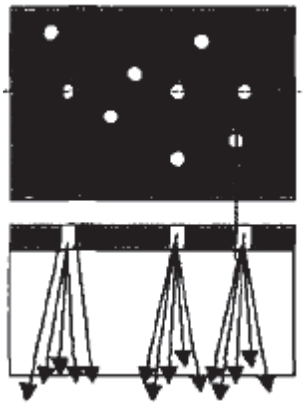


Abb. 3.4 beschreibt die Diffusion von Gasen durch Pinholes und zeigt, dass das Gas im Polymer entlang des Konzentrationsgradienten streut [90].

Diese zusätzliche Annahme geht davon aus, dass die Folie als Grundsubstrat eine poröse Struktur aufweist, innerhalb der das Gas diffundiert. Sind diese Voraussetzungen gegeben, so kann die Permeation mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$P_{Gesamt} = P_{Folie} \cdot \theta \cdot (1 + 1{,}18 \cdot \lambda)$$

Hierbei bezieht sich der letzte Term (1+1,18·λ) auf die Ausrichtung des Gases innerhalb des Polymers, also des Grundsubstrates. λ stellt das Verhältnis zwischen Schichtdicke und Radius des Defektes dar ($\lambda = \frac{d}{r_D}$).

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

3.2.4. Erweitertes Pinhole-Modell

Die bisher genannten Modelle gehen alle von Defekten in der Schicht aus, welche sich in der gleichen Größenordnung bewegen und für die ein mittlerer Defektradius (r_D) angenommen werden kann. Nach Hanika [91] und Kessler [92] reicht die Spanne, in der von Makrodefekten gesprochen wird, allerdings von wenigen nm bis hin zu einigen µm. Im Jahre 1990 erweiterten Beu und Mercea [81] daher das Pinhole-Modell dahingehend, dass Defekte mit unterschiedlichen Radien r_i auch unterschiedliche Auswirkungen auf die Permeation durch das Polymer und damit durch das Gesamtschichtsystem haben. Hierbei summieren sie die Beiträge der unterschiedlichen Defektgrößen zur Gesamtpermeation (P_{Gesamt}) wie folgt:

$$P_{Gesamt} = P_{Folie} \cdot \frac{1}{A_{gesamt}} \sum_{i=1}^{m} \pi r_i^2 n_i * (1 + 1{,}18 \frac{d_{Folie}}{r_i})$$

Der Term (1+1,18 $\frac{d_{Folie}}{r_i}$) stellt hierbei wieder die Ausrichtung der Gase bei Diffusion durch das Polymer dar. Dies ist abhängig von der Dicke der Folie (d_{Folie}) sowie dem Radius von Defekten r_i in der Barrierebeschichtung. Der Term $\pi r_i^2 n_i$ beschreibt die Fläche, die durch Defekte unbeschichtet ist.

3.3. Permeation durch Mehrfachschichtsysteme

Je nach Art der Anwendung des zukünftigen Produktes ist eine Verringerung der Permeation durch eine dünne anorganische Barriereschicht (nur wenige Nanometer dick) nicht ausreichend. Eine Erhöhung der Schichtdicke der anorganischen Barriereschicht zeigt nur begrenzt eine weitere Verringerung der Permeation gegenüber einer dünnen Barriereschicht [4]. Zu erklären ist dies in dem chemischen Aufbau der anorganischen Schichten mit ihrem spröden Charakter und den daraus resultierenden hohen Eigenspannungen. Steigende Eigenspannungen bei dicker werdenden Schichten haben zur Folge, dass sich die Barriereeigenschaften aufgrund von Rissbildungen und Schichtabplatzungen wieder verschlechtern [11].

Um eine weitere Steigerung der Barrierewirkung zu erzielen, wird daher seit Jahren intensiv an Mehrfachschichtsystemen geforscht [11, 25, 27, 86]. Bei diesen Mehrfachschichtsystemen alternieren anorganische Barriereschichten und polymere

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

Zwischenschichten. Dieser Idee liegt das tortuous path-Modell [10, 93] zugrunde. Durch die polymeren Zwischenschichten, welche selber keine nennenswerte Barrierewirkung aufweisen, kommt es zu einer Unterbrechung des Defektwachstums zwischen den einzelnen Barriereschichten, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Dieses Modell gilt aber nur unter folgenden Voraussetzungen:

- Abscheidung nahezu defektfreier Barriereschichten.
- Die Defektabstände sind (deutlich) größer als die Dicke der polymeren Zwischenschicht.
- Die Diffusion findet hauptsächlich an Makrodefekten in den Barriereschichten statt. Diese Makrodefekte werden verursacht durch Unebenheiten im Grundsubstrat oder Staubbildung während des Beschichtungsprozesses.
- Es liegt ein Schichtsystem bestehend aus mindestens zwei Barriereschichten vor, welche durch eine flexible Zwischenschicht getrennt sind.

Nur unter diesen Bedingungen ist eine Verlängerung der Diffusionswege und damit eine Verringerung der Permeation möglich, wie anhand des tortuous Path-Modells angenommen wird.

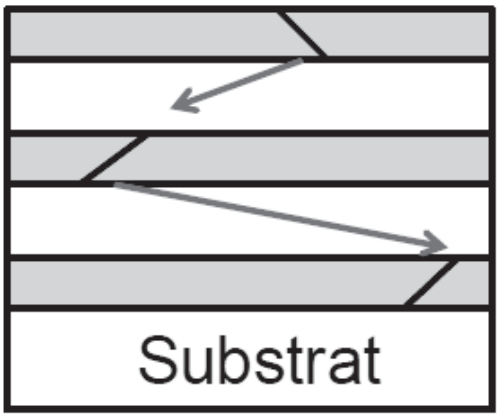


Abb. 3.5.: Tortuous path-Modell

Dargestellt ist ein Mehrfachschichtsystem aus vier Barriereschichten (dunkel), welche durch polymere Zwischenschichten (hell) getrennt werden. Die Barriereschichten weisen Defekte auf, welche durch die gesamte einzelne Barriereschicht reichen und einen Radius in der Größenordnung der Schichtdicke aufweisen. Es kann also von Makrodefekten gesprochen werden. Somit findet durch solche Defekte eine freie Diffusion der Gase statt. Die Gasteilchen (schwarz), welche nun

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

durch einen solchen Defekt diffundieren, gelangen zu der defektfreien Zwischenschicht und müssen sich erst einen Diffusionspfad zu dem nächsten Makrodefekt in der nachfolgenden Barriereschicht suchen. Die dadurch hervorgerufene Verlängerung der Diffusionswege konnte von Hanika anhand von Simulationen gezeigt werden [12,91].

Weiterhin haben die polymeren Zwischenschichten, welche in dieser Arbeit genutzt werden, den Vorteil im Schichtverbund mechanische Spannungen bzw. Eigenspannungen der Barriereschichten und damit deren Sprödigkeit zu verringern. Dies ist in dieser Arbeit anhand des hohen Kohlenstoffanteils in den Zwischenschichten und der daraus resultierenden Elastizität bzw. Flexibilität dieser Schichten zu erklären [13, 94]. Hierin liegt ein entscheidender Vorteil des Schichtverbundes gegenüber einer einzelnen dicken Barriereschicht, deren Nachteil die starke Sprödigkeit infolge von Eigenspannungen ist.

Aus der Literatur [68, 95, 96] ist die deutliche Verringerung der Permeation durch Einbringen von Ormocer® als Zwischenschicht zwischen abgeschiedenen Barriereschichten bekannt. Ormocer® ist ein anorganisch-organisches Hybridpolymer und wird mit Hilfe eines Sol-Gel Verfahrens am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) entwickelt. Die Ormocere® werden als Lacke in einem Reverse-Gravure-Verfahren auf das Substrat aufgetragen und anschließend thermisch oder durch UV-Strahlung vernetzt [68]. Aufgrund des nasschemischen Verfahrens findet die Schichtabscheidung eher im µm- als im nm-Bereich statt, weshalb die aufgetragenen Zwischenschichten die Oberflächenrauheiten der vorhergehenden Schichten ausgleichen können. Somit wird die Oberfläche für die nachfolgende Barrierebeschichtung geglättet und es liegen für diese günstigere Wachstumsbedingungen vor. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass durch das Auftragen des flüssigen Barrierelacks auf eine defektbehaftete anorganische Schicht die Barriereeigenschaften deutlich reduziert wurden. Dies zeigt, dass der flüssige Lack in die Defekte einfließt und die Dichte solcher Defekte verringert wird [68]. Dieses Füllen der Poren in den Barriereschichten könnte neben der Verlängerung der Diffusionswege von elementarer Bedeutung hinsichtlich der Verbesserung der Barrierewirkung des Gesamtsystems sein.

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

3.4. Permeationsmessung

Die Permeationsmessungen in dieser Arbeit erfolgen nach der DIN 53880-3. Hierbei wird das sauerstoffspezifische Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststofffolien und Kunststoff-Formteilen beschrieben. Dieses Trägergas-Verfahren ist geeignet für die flächenbezogene Permeationsmessung von Kunststofffolien in einem Messbereich von 0,05 $cm^3/(m^2$ day bar) bis hin zu 1000 $cm^3/(m^2$ day bar). Gemessen wird also die Menge (Volumen) an Sauerstoff, welche bezogen auf einen m^2 Folie pro Tag diffundiert. Voraussetzung hierbei ist, dass der Druck auf beiden Seiten der Folie gleich ist [97].

Zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit wird, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, die Permeationskammer durch gasdichtes Einbringen der Folie in zwei Kammerhälften unterteilt. Diese besitzen jede einen Ein- und Ausgang. Die eine Kammerhälfte wird nun von Sauerstoff (rot) durchströmt, während die zweite Kammerhälfte mit dem Trägergas (grün) gespült wird (linke Abbildung). Das Trägergas, in diesem Fall Formiergas, ist ein Gemisch aus Stickstoff (99,5 %) und Wasserstoff (0,5 %). Die mittlere Abbildung zeigt, wie mit der Zeit Sauerstoff-Moleküle durch die Folie permeieren und sich unter das Trägergas mischen. Das Trägergas durchströmt nun einen elektrochemischen Sensor, hier als Detektor bezeichnet, welcher den Sauerstoff-Gehalt des Trägergases ermittelt (rechte Abbildung).

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

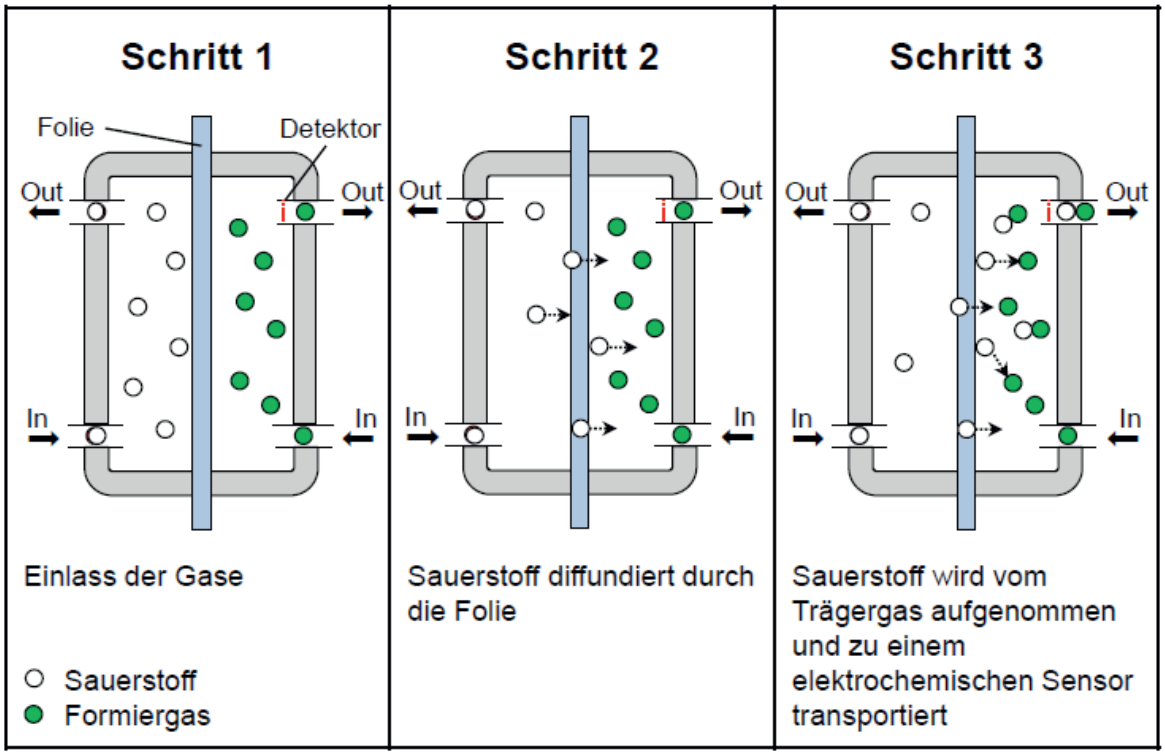


Abb. 3.5: Ablauf der Permeationsmessung von Sauerstoff nach der DIN 53880-3

Der Sensor besteht im Wesentlichen aus einer Graphit- und einer Cadmium-Elektrode. Gelangen nun die Sauerstoff-Moleküle an die Graphit-Elektrode, so reagieren sie hier nach folgender Gleichung:

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$$

An der Cadmium-Elektrode werden vier Elektronen durch die Reaktion der entstandenen OH^- Ionen mit der Cadmium-Anode freigesetzt:

$$4\ OH^- + 2\ Cd \rightarrow 2\ Cd(OH)_2 + 4\ e^-$$

Der Elektronenfluss wird als Stromstärke registriert, welche zu dem Sauerstoff-Stoffmengenstrom proportional ist.

Zur Messung der Sauerstoff-Permeation dient ein Gerät der Firma Mocon. Mit Hilfe des OX-TRAN® 2/20 können zwei Folien gleichzeitig hinsichtlich ihrer Sauerstoff-Durchlässigkeit untersucht werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Permeationsmessungen beziehen sich alle auf eine Messfläche von 50 cm^2. Variiert werden können hier die Temperatur und die relative Feuchtigkeit des Träger- und des Testgases. Die Temperatur kann in einem Bereich von 5 – 50 °C variiert wer-

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

den. Die relative Feuchtigkeit kann zwischen 35 % und 90 % r.H. eingestellt werden, zudem kann auch bei 0 % r.H., also bei absolut trockenem Trägergas, gemessen werden.

Um vergleichende Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Messungen bei einer Temperatur von 23 °C und 50 % r.H. durchgeführt. Die Temperatur wurde gewählt, da diese in etwa der Umgebungsluft entspricht. Während Temperaturveränderungen einen Einfluss auf die Permeation haben, zeigt die relative Feuchtigkeit im Rahmen dieser Arbeit keinen Einfluss auf die Permeation [98]. Anorganische Schichten sind feuchteunabhängig und weisen über den gesamten Feuchtigkeitsbereich (0 % r.H. bis 90 % r.H.) eine nahezu konstante Sperrwirkung auf. Hingegen hat die relative Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Permeation, sofern organische Schichten vorliegen [98].

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.

4. Verwendete Kunststoffe

Kunststoffe haben aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften und vielseitigen Verarbeitungs- und Anwendungsmöglichkeiten in den letzten Jahrzehnten enorm an Bedeutung gewonnen. So weisen Kunststoffe beispielsweise im Vergleich zu Glas bessere mechanische Eigenschaften wie Schlagfestigkeit, Bruchsicherheit und Splitterfreiheit auf. Die wachsende Bedeutung des Kunststoffsektors ist damit zu erklären, dass die chemische Beständigkeit im Vergleich zu Metallen besser ist. Während viele Gebrauchsmetalle gegen Oberflächenkorrosion geschützt werden müssen, sind Kunststoffe unter normalen Gebrauchsumständen ohne zusätzliche Oberflächenbehandlungen zu verwenden. Weiterhin ist die Bauteilherstellung gerade bei Thermoplasten sehr kostengünstig.

Weitere Vorteile gegenüber herkömmlichen Materialien stellen die Transparenz für Verpackungen sowie die geringe Dichte der Kunststoffe dar. Mit einer Dichte von 0,9 g/cm^3 bis zu 1,5 g/cm^3 liegen Kunststoffe noch unterhalb der Dichte von Leichtmetallen (z.B. Al: 2,7 g/cm^3 und Ti: 4,5 g/cm^3) [99]. Zudem können Kunststoffe aus Erdölderivaten oder nachwachsenden pflanzlichen Rohstoffen nahezu unbegrenzt synthetisiert und somit kostengünstiger als Metalle und Glas produziert werden.

Aufgrund ihres molekularen Aufbaus und dem daraus resultierenden mechanischen Verhalten werden Kunststoffe nach DIN 7724 in drei bzw. 4 Gruppen eingeteilt [100].

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

Tabelle 4.1: Einteilung der Kunststoffe nach DIN 7724 [100].

Thermoplaste	Thermoplastische Elastomere	Elastomere	Duroplaste
unvernetzt	schwach vernetzt		stark vernetzt
linear bis verzweigt	physikalisch vernetzt	chemisch vernetzt	chemisch vernetzt
- schmelzbar - löslich	- schmelzbar - löslich	- nicht schmelz bar - nicht löslich - quellbar	- nicht schmelz bar - nicht löslich - quellbar
- plastisch form bar - i.a. hoher E-Modul	- gummielastisch - kleiner E-Modul		- nicht plastisch formbar - hoher E-Modul

Aufgrund der vielfältigen Verwendung im Verpackungsbereich wird in dieser Arbeit PET als Grundsubstrat zur Beschichtung verwendet. PET gehört zur Gruppe der Thermoplasten, liegt somit unvernetzt und im amorphem Zustand farblos vor. Aufgrund der langen linearen Molekülketten und der dadurch wirkenden intermolekularen Kräfte ist dieser Kunststoff bei normalen Umgebungstemperaturen fest. Bei Erwärmen oberhalb von T_g (T_g = Glasübergangstemperatur [6] [101]) werden Thermoplaste weich und formbar. Kühlen sie wieder ab, behalten sie die Form, in die der erweichte Kunststoff gebracht wurde. Dieses Verhalten ermöglicht bestimmte Verarbeitungsverfahren wie z.B. Extrudieren, Spritzgießen und Schweißen. Thermoplaste zeigen bei Erwärmen keine fixe Schmelztemperatur, sondern einen sogenannten Erweichungsbereich. Dies ist dadurch zu begründen, dass sich Thermoplaste aufgrund unterschiedlicher Längen der Makromoleküle wie Gemische verhalten. So kann auch lediglich eine mittlere molare Masse angegeben werden.

Elastomere weisen ein weitmaschig vernetztes Molekülgerüst auf, weshalb sie gummielastisch verformbar sind. Dies bedeutet, dass sich die Form der Elastome-

[6] Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der ein festes Polymer in eine gummiartige bis zähflüssige Schmelze übergeht. Dies hängt damit zusammen, dass unterhalb der TG die Molekül-beweglichkeit eingeschränkt ist. Durch Wärmezufuhr beginnen sich die Kettensegmente zu bewegen (Brownsche-Bewegung).

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

re durch Krafteinwirkung z.B. durch Druck oder Dehnung verändert. Lässt die Krafteinwirkung nach, nehmen die Elastomere wieder ihre Ursprungsform an. Die Rückstellungskräfte sind zu begründen durch die damit einhergehende Entropiezunahme. Beim Verformen durch Krafteinwirkung wird der ungeordnete Zustand des Molekülnetzes stärker geordnet, was eine Entropieabnahme bedeutet. Aufgrund ihres molekularen Aufbaus, der weitmaschigen Vernetzung sind Elastomere nicht schmelzbar. Elastomere finden z.B. Verwendung für Reifen.

Bei den Duroplasten sind die Molekülketten engmaschig dreidimensional vernetzt, was bedingt, dass sie zumeist hart und spröde sind. Sie werden im Gegensatz zu den Thermoplasten bei Erwärmen nicht plastisch verformbar und müssen sofort bei der Herstellung in ihre endgültige Form gebracht werden. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sich die Duroplasten, ohne vorher zu schmelzen.

4.1. Polyethylenterephthalat - PET

Polyethylenterephthalat – PET – zählt aufgrund der [-CO-O-] Gruppe zu den Polyestern und wird durch eine zweistufige Polykondensationsreaktion hergestellt. Unter Abspaltung eines Nebenproduktes, in diesem Fall H_2O, wird PET aus den Monomeren Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) und Diethylenglykol (1,2-Ethandiol) synthetisiert [102]. PET stellt ein lineares bzw. kettenförmiges Makromolekül dar, da beide Monomere ihre reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen, die zur Polykondensation dienen, am Ende aufweisen.

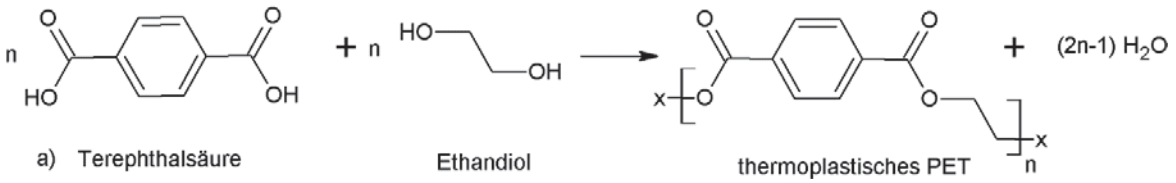


Abb. 4.1: Polykondensationsreaktion zwischen Terephthalsäure und Diethylenglykol zu Polyethylenterephthalat

PET ist heutzutage aus dem Lebensmittelbereich oder auch dem Medizinbereich nicht wegzudenken. Weltweit lag der Verbrauch an PET 2007 bei ca. 45 Mio.t. [103]. Zu den bekanntesten Verwendungszwecken zählen Kunststoffflaschen, welche durch Spritzblasen hergestellt werden und sich gegenüber Glas durchgesetzt haben [104]. Der große Vorteil gegenüber den früheren Glasflaschen ist die viel ge-

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

ringere Dichte und somit das geringere Gewicht. Ein Nachteil von Kunststoffen war früher die geringe Barrierewirkung gegenüber Gasen wie Sauerstoff und Kohlendioxid, welche in der Lebensmittelindustrie eine wichtige Rolle spielen. Durch die Entwicklung dünner plasmapolymerer Barriereschichten auf Kunststoffen werden seit 1999 die vakuumbeschichteten PET-Flaschen kommerziell und großtechnisch hergestellt. Hierbei können einzelne dünne SiO_x-Schichten oder amorphe Kohlenstoffschichten von außen oder von innen auf die PET-Flasche abgeschieden werde. Die OTR-Werte, welche mit einer einzelnen Barriereschicht auf PET erzielt werden, reichen für den Lebensmittelbereich aus. Für andere Anwendungsbereiche, wie z. B. Vakuumisolationspanele gibt es zur Zeit noch keine Lösung, diese genügend gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf abzudichten.

4.2. Herstellung von Kunststofffolien

Die Verarbeitung von Granulaten erfolgt meistens mit Hilfe eines sogenannten Extruders. Hierbei wird eine feste bis dickflüssige Masse kontinuierlich aus einer Öffnung (Ringdüse) herausgepresst (=extrudiert) [105]. Das Verfahren der Extrusion erfolgt bei hohem Druck und hoher Temperatur.

Der Hauptbauteil eines Extruders ist eine sogenannte Schnecke, welche im einfachsten Aufbau in drei Zonen mit unterschiedlichen Aufgaben eingeteilt werden kann. In der Einzugszone wird das zu extrudierende Material als Granulat über einen Trichter in die Förderschnecke gegeben, durch Heizelemente aufgeschmolzen und zu einer homogenen Masse verdichtet. Im Anschluss gelangt das verdichtete Material in die Kompressionszone, wobei eine weitere Verdichtung des Kunststoffes erfolgt [105]. Abschließend sorgt die Austragszone für einen homogenen Materialstrom zum Werkzeug hin.

Die Herstellung von großflächigen Kunststofffolien kann mit Hilfe einer Flachfolienanlage erfolgen. Eine Flachfolienanlage besteht aus einem Extruder, einer Breitschlitzdüse, einigen Kühlwalzen, dem Reckrahmen und aus einem Doppelwendeaufwickler für die kontinuierliche Aufwicklung der Folie. Das plastifizierte Material wird durch die Breitschlitzdüse gepresst, wodurch eine Flachfolie entsteht. Der Reckrahmen, in dem die abgekühlte Folie eingespeist wird, sorgt für die

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

Verstreckung der Folie. Hierbei unterscheidet man zwischen monoaxial und biaxial gestreckter Folie.

Aufgrund der im Allgemeinen geringen Oberflächenrauigkeiten von extrudierten Kunststofffolien herrschen hohe Adhäsionskräfte bei aufgewickelten Folien zwischen den einzelnen Folienlagen. Um ein Aneinanderhaften der Folienlagen zu unterbrechen, werden Abstandshalter, sogenannte Antiblockpartikel (AB-Partikel), in die Folie eingearbeitet. Diese Antiblockpartikel bestehen häufig aus SiO_2 und können einen Durchmesser von bis zu einigen wenigen Mikrometern aufweisen. Die Wirksamkeit der AB-Partikel wird über die Größe und die Anzahl an Partikeln bestimmt, welche meist auf der Unterseite der Folie eingearbeitet sind. Dennoch kann es durch mechanischen Druck z.B. beim Aufwickeln der Folienlagen zum Durchdrücken solcher AB-Partikel kommen, sodass auch die Oberseite, also die zu bearbeitende Seite der Folie, eine erhöhte Oberflächenrauheit aufweist.

4.2.1. Hostaphan® RN36

Hostaphan® RN36 ist eine herkömmliche PET-Folie der Firma Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden. Diese biaxial orientierte Monofolie dient in dieser Arbeit als Grundsubstrat und Ausgangsmaterial für alle Untersuchungen und Optimierungen der Plasmaprozesse. Um ein Aneinanderhaften der Folienlagen zu vermeiden, werden der Hostaphan® RN36-Folie sogenannte Antiblock-Partikel in Form von Kieselsäure zugegeben, welche auf beiden Seiten der Folie in Form von Erhöhungen mikroskopisch zu erkennen sind.

Verwendet wird diese Folie in einer Stärke von 36 µm. Laut Herstellerangaben [106] soll die Hostaphan® RN36-Folie in einer Stärke von 36 µm eine Barrierewirkung gegen Sauerstoff von 50 $cm^3/(m^2$ day bar) aufweisen. Unter gleichen Messbedingungen (23 °C und 50 % r.F., DIN 53380) konnte am Fraunhofer IFAM jedoch eine Barriere von 42 $cm^3/(m^2$ day bar) gemessen werden, sodass dieser Wert in der vorliegenden Arbeit als Ausgangswert für eine Barriereverbesserung bei Beschichtung gegenüber der reinen Folie festgelegt wurde.

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

4.2.2. Melinex® 401 CW

Weiterhin wird eine PET-Folie der Firma DuPontTeijinFilms verwendet. Diese sogenannte Melinex® 401 CW-Folie wird für Vergleichszwecke an ausgewählten Prozessen verwendet und beschichtet. Im Gegensatz zu der Hostaphan® RN36-Folie ist die Rückseite der Melinex® 401 CW-Folie nicht mit Antiblockpartikeln versehen, sondern liegt strukturiert vor. Aufgrund der Strukturierung der Rückseite können sich bei dem Aufwickelprozess keine Antiblockpartikel durchdrücken und die Vorderseite – die zu beschichtende Seite – weist eine sehr glatte Oberfläche auf. Die Melinex® 401 CW-Folie wird in einer Stärke von 100 µm verwendet und weist eine Barrierewirkung gegen Sauerstoff von 14 $cm^3/(m^2$ day) im unbeschichteten Zustand auf.

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

5. Charakterisierungsmethoden

5.1. Bildgebende Verfahren

5.1.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie [107, 108] wird die Oberfläche des Substrates mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgetastet, wobei die Elektronen des Elektronenstrahls (sogenannte Primärelektronen) mit den Sekundärelektronen des Objektes wechselwirken. Sowohl die gestreuten Primärelektronen, als auch die emittierten Sekundärelektronen werden von einem Detektor erfasst und erzeugen eine ortsaufgelöste Abbildung der betrachteten Oberfläche. Die Rasterelektronenmikroskopie findet unter Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Molekülen und Atomen aus der Luft zu vermeiden und dient in dieser Arbeit der Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der Folien, der Beschichtungen sowie der Defektanalyse. Verwendet wurde ein FEI-Helion, NanoLab 600 mit einer REM-Auflösung von 1 nm.

5.1.1.1. Probenpräparation mittels Focused Ion Beam (FIB) – Technik

Dem Elektronen-Ionen-Zweistrahlsystem FEI-Helion NanoLab 600 zugrunde liegt die Anwendung des Ionenstrahlätzens, auch Focused Ion Beam (FIB) [109] genannt. Mittels der FIB-Technik können Oberflächen analysiert, sowie bearbeitet werden. Hierbei werden Ionen mit einer Spannung zwischen 500 V und 30 kV beschleunigt, wobei es zu einem Materialabtrag kommt. Dieser ist abhängig von der Stromstärke: kleine Stromstärken führen zu einem geringen Materialabtrag.

In Kombination mit einem Elektronenmikroskop finden die Bearbeitung und die Analyse zeitgleich statt. Diese Technik kommt hier bei der Analyse von Defekten zum Einsatz. Von verdächtig herausragenden Erhöhungen in der Hostaphan® RN36-Folie wird ein Querschnitt mittig durch die Erhöhung mittels FIB präpariert. An ausgewählten Beispielen wurden Nanometer für Nanometer Querschnitte durch einen Antiblockpartikel präpariert und gleichzeitig rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

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

Aufgrund der statischen Aufladung der PET-Folien mussten die Proben zunächst mit einer dünnen Goldschicht und anschließend mit einer dicken Platinschicht präpariert werden. Erst dann konnten dünne Lamellen gezogen und gute Aufnahmen gewonnen werden. Werden keine Querschnitte vorgenommen, sondern die Topografie untersucht, reicht es, die Oberfläche mit einer ca. 10 nm dicken Palladium/Platin Schicht zu versehen. Somit können trotz dünner Präparationsschicht noch Aussagen bezüglich der mittels PE-CVD abgeschiedenen Schichten gemacht werden.

5.1.2. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Anhand der Transmissionselektronenmikroskopie, kurz TEM [110], können Durchlicht-Elektronenbilder von dünnen Schichten erzeugt werden. Hierbei können Vergrößerungen bis zu 500.000-fach erreicht werden. In dieser Arbeit soll das TEM zur Darstellung der dünnen Schichten im Querschnitt dienen. Zusätzlich zu den Querschnittsaufnahmen mittels TEM wurden EDX-Linescans an unterschiedlichen Proben durchgeführt, um eine gegenseitige Beeinflussung der Schichten untereinander zu untersuchen.

Die TEM-Messungen wurden an einem FEI-Tecnai F20 S-TWIN mit einer Anregungsenergie von 200 kV (=200000 eV) am IFAM durchgeführt.

5.1.2.1. Energiedispersive Röntgenspetroskopie (EDX)

In dieser Arbeit wurde die EDX-Spektroskopie [108] zusammen mit der Transmissions-spektroskopie angewendet, indem Querschnitte durch Mehrfachschichtsysteme angefertigt wurden. Somit kann die chemische Zusammensetzung über die Schichtdicke ermittelt werden und gleichzeitig wird eine Querschnittsaufnahme erhalten. Verwendet wurde ein Oxford X-Max80 der Firma Oxford Instruments, die Messungen erfolgten bei 125 eV. Die mittels HMDSO und Sauerstoff hergestellten Schichten weisen als Elemente entsprechend überwiegend Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff auf. Wasserstoff, welcher auch in den Schichten vorhanden ist, kann mittels EDX nicht erfasst werden. Die Bestimmung des Kohlenstoffs ist mit dieser Methode unter Vorsicht zu betrachten, da das EDX-Verfahren besonders

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

für schwere Elemente geeignet ist und keine kohlenstoff-sensitive Methode darstellt.

5.2. Oberflächenanalytische Verfahren

5.2.1. Atomic Force Microscopy (AFM)

Mittels der Rasterkraftmikroskopie (AFM) [111] können die Rauheiten von Oberflächen ermittelt werden, indem die Topografie abgebildet wird. Hierzu wurden Flächen von bis zu 20x20 µm mit einem Cantilever (Tap190Al-G mit einer Resonanz-Frequenz von 190 kHz und einer konstanten Kraft von 48 N/m) abgetastet. Die AFM-Messungen fanden im Tapping Mode (Non-Contact Mode) statt. Der Tapping Mode wurde gewählt, um die PET-Folien und auch die Beschichtungen möglichst nicht zu schädigen.

Verwendet wurde ein AFM-Gerät (atomic force microscopy) der Firma Nanosurf. Es wird ein 3D-Bild mit einer lateralen Auflösung von 1 – 10 nm erzeugt und die maximale Auflösung des hier verwendeten AFM beträgt 0,5 nm. Die Auswertung erfolgte anhand der Software „Nanosurf easy scan 2“, bei der die Berechnung der gemittelten Rauheit S_a über folgende Berechnung erfolgt:

$$S_a = \frac{1}{K * L} \sum_{i=0}^{K-1} \sum_{j=0}^{L-1} \left| z_{ij} - \bar{z} \right|$$

K und L stellen hierbei die Datenpunkte in x und y Richtung dar, während $\bar{z}$ die mittlere Oberflächenrauheit widerspiegelt.

5.2.2. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie [112] stellt eine zerstörungsfreie Methode zur Ermittlung der Schichtdicke und der optischen Eigenschaften von dünnen Schichten dar. Aufgrund des Messprinzips der Ellipsometrie, welche auf der Änderung des Polarisationszustandes von linear polarisiertem Licht hin zu elliptisch polarisiertem Licht nach Reflexion auf dem Substrat beruht, wurden die Schichten auf aluminisierter PET-Folie abgeschieden. Die aluminisierten Probenstücke wurden vor dem Beschichtungsprozess auf der zu beschichtenden PET-Folie befestigt.

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

Anhand der Messung der Polarisationsänderung des reflektierten Lichtes und eines anschließenden mathematischen Optimierungsprozesses können mit Hilfe eines zugrunde liegenden Modellsystems die gesuchten Probeneigenschaften ermittelt werden. In dieser Arbeit wird neben der Schichtdicke der abgeschiedenen Schichten, welche mit Hilfe des „Cauchy-Modells“ bestimmt wird, zusätzlich die Porosität der Schichten untersucht.

Zur Analyse der Porosität der Schichten wird das sogenannte „EMA-Modell“ verwendet, welches die Maxwell-Garnett Theorie zugrunde legt. Mittels des EMA-Modells kann die prozentuale Bestimmung an „Voids“, also der freie Raum in einer Schicht, bestimmt werden. Die Maxwell-Garnett Theorie zeigt den Zusammenhang zwischen dem freien Raum „Voids“ in einer Schicht und dem Brechungsindex der Schicht auf. Ausgehend von einer SiO_2-ähnlichen Schicht mit einem typischen Brechungsindex von etwa 1,44 (SiO_2-Glas) nimmt der Brechungsindex bei Zunahme der Porosität ab.

Die Ermittlung der optischen Konstanten und der Schichtdicken erfolgte mit einem Spektral-Ellipsometer der Lot Oriel Gruppe Europa (Model PK243-01AA) in einem Wellenlängenbereich von 500 bis 1000 nm und bei einem Einfallswinkel sowohl von 55 ° als auch von 65 °. Aufgrund der Variation der Wellenlänge und der Winkel wird auch von einem winkelvariierenden spektroskopischen Ellipsometer (VASE – variable angle spectroscopic ellipsometry) gesprochen.

5.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Zusammensetzung der mittels PE-CVD abgeschiedenen SiO_2-ähnlichen sowie SiO_xC_y-Schichten wurde anhand von XPS Messungen [113] ermittelt. Die Anregung der Elektronen erfolgt in dieser Arbeit mit einem Thermo K-Alpha K1102-System. Die Messparameter sind wie folgt: Abnahmewinkel der Photoelektronen 0°, monochromatisierte $Al_{K\alpha}$-Anregung, Constant Analyser Energy-Mode (CAE) mit 150 eV Passenergie in Übersichtsspektren sowie 40 eV in energetisch hochaufgelösten Linienspektren, Analysenfläche: 400µm ∅. Um gerade bei den oberflächensensitiven SiO_2-ähnlichen Schichten eine Oberflächenkontamination mit Kohlenstoff und somit eine Verfälschung der Analyseergebnisse zu vermeiden, wurden die obersten Nanometer der Schicht mit Argon-Ionen in einem Sputter-Prozess (30 sec)

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

abgetragen. Die C1s-Hauptphotoemissionslinie wird bei der Auswertung auf 285 eV festgelegt, um Aufladungseffekte der C-C/C-H-Spezies zu kompensieren.

5.2.4. Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) [114] stellt ein physikalisches Analyse-verfahren zur Molekülspektroskopie dar. Das Grundprinzip beruht darauf, dass Energiezustände im Molekül durch Infrarotstrahlung angeregt werden und somit Atome bzw. Atomgruppen zu schwingen oder zu rotieren beginnen. Hierzu wird Licht einer Wellenlänge von 800 nm bis 1 mm genutzt.

In der Infrarot-Spektroskopie unterscheidet man zwischen dem fernen Infrarotbereich (FIR), welches den Wellenzahlenbereich von 400-10cm^{-1} umfasst und überwiegend die Moleküle zur Rotation anregt, dem mittleren und dem nahen IR-Bereich. Die am häufigsten verwendete IR-Technik stellt die mittlere IR-Spektroskopie (MIR) dar und nutzt Wellenzahlen zwischen 4000 bis 400 cm^{-1}. Im MIR-Bereich kommt es zu charakteristischen Schwingungen von Atomen und Atomgruppen an den Molekülbindungen, die symmetrisch oder asymmetrisch ausfallen können. Neben diesen beiden Richtungsschwingungsmöglichkeiten unterscheidet man noch zwischen Valenzschwingungen (beruhen auf einer Änderung der Bindungslänge) und Deformationsschwingungen (als Folge einer Bindungswinkeländerung). Um die Atome/Atomgruppen in einem Molekül durch die Strahlung zum Schwingen zu bewegen, müssen entsprechende Moleküle ein Dipol aufzeigen. Moleküle, die in Folge der Infrarotstrahlung eine Dipoländerung aufweisen, werden auch IR-aktiv genannt. Aufgrund dieser für die funktionellen Gruppen charakteristischen Schwingungen dient diese Methode der Strukturaufklärung der Schichten. Verwendet wurde ein EQUINOX55 der Firma Bruker im ATR-Modus.

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

5.2.5. Optische-Emissions-Spektroskopie (OES)

Mit Hilfe der OES-Spektroskopie [114] wurde die Gasphasenzusammensetzung bei der Schichtabscheidung analysiert. Hierzu wurden die Detektoren in der oberen Kammerhälfte jeweils oberhalb von dem 4 cm breiten Spalt zwischen Elektrode und Folie befestigt, genau in der Mitte beider Elektroden. Somit kann eine ungleichmäßige Beeinflussung der Detektoren auf die Gasströmung vermieden werden. Verwendet wurde ein Plasmamonitoringsystem der Firma Plasus [115] (Emicon MC Multichannel System), die Auswertung erfolgte mit der Software Specline.

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

6. Experimenteller Teil

6.1. Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren

Alle in dieser Arbeit dargestellten Versuche wurden im Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit einer Folienbreite von 1 m durchgeführt. Die Besonderheit dabei ist die kontinuierliche, homogene Beschichtung von großflächiger Bahnware als auch der weitgehende Schutz der Folienoberfläche vor der Verschmutzung mit Staub. Die gewünschte Schicht-homogenität in Dicke und Zusammensetzung wird durch die Verwendung einer großflächigen Elektrode unmittelbar vor der zu beschichtenden Folie erreicht, ergänzt durch einen symmetrischen Aufbau mit einer ortslokalen Arbeitsgaszuführung.

Abbildung 6.2 zeigt die aus zwei Aufnahmewellen und vier Umlenkrollen bestehende einfache Umwickelvorrichtung. Sie wird außerhalb der Plasmakammer bestückt und kann zu diesem Zweck auf einen mobilen Wagen geschoben werden. Die Folienrolle selbst wird auf einer der beiden Aufnahmewellen befestigt. Von dort aus wird die Folie über die Umlenkrollen an den Elektroden vorbei zu der zweiten Aufnahmewelle geführt. Das System kann Rollen bis zu einer Breite von 2 m aufnehmen. Bei der Verwendung schmalerer Folie erfolgt die Anordnung immer mittig in der Plasmakammer und somit mittig vor den Elektroden, so dass die höchstmögliche Symmetrie in Bezug auf die Absaugflansche und die Elektrode gewährleistet wird. Dies ist von elementarer Bedeutung, da so über die gesamte Breite der Folie eine homogene Beschichtung erfolgt.

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

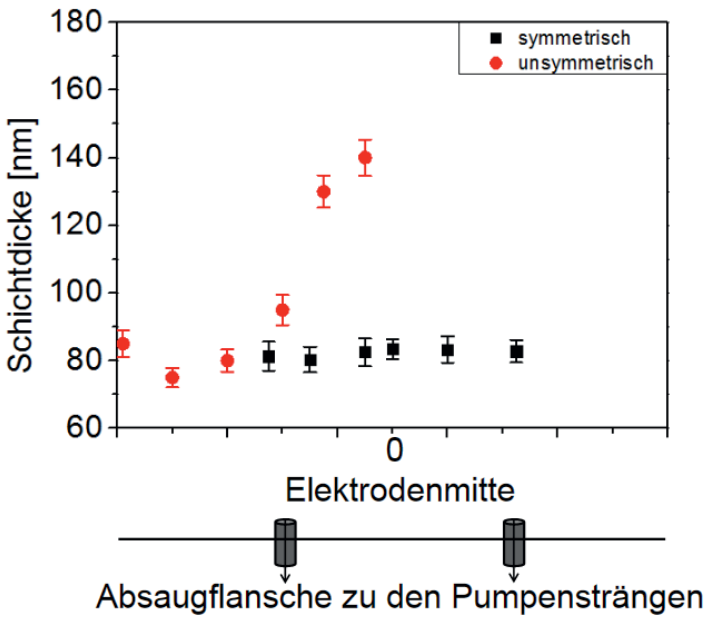


Abb. 6.1.: Ellipsometrisch ermittelte Schichtdicken einer Barriereschicht (HMDSO:O_2 1:36; 2500 W; 0,1 m/min) abgeschieden mittig von der Elektrode (schwarz) und zu Beginn der Elektrode (rot)

Zu Analysezwecken werden kleine Si-Waferstückchen sowie aluminisierte PET-Folie mittig bzw. mit einem Abstand von 10 cm zur Folienkante auf die Hostaphan® RN36-Folie befestigt. Die Si-Waferstückchen dienen sowohl der ellipsometrischen Schichtdicken-bestimmung, als auch der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung mittels XPS. Die FT-IR-Untersuchungen werden auf der aluminisierten PET-Folie durchgeführt.

Abb. 6.2.: Bildliche Darstellung des verwendeten Umwicklers mit aufgespannter Folie (© Fraunhofer IFAM)

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

Nach der Bestückung des Umwicklers mit der Folie wird dieser in die Plasmakammer gefahren und mit dem Antrieb verbunden. Nach dem Schließen und Evakuieren der Kammer wird der Plasmabeschichtungsprozess gestartet. Dabei ist nur die Folie, welche nicht aufgewickelt ist zu diesem Zeitpunkt nicht vor Staub geschützt und kann kontaminiert werden. Dieser Schutz ist jedoch gerade dann wichtig, wenn der Abpumpprozess startet, da durch den hohen Laufstrom Staub aufgewirbelt werden kann und ggf. auch die Folie elektrostatisch aufgeladen wird. Die Folie, die für spätere Analysezwecke während des Beschichtungsprozesses freigelegt wird, liegt somit vor Staub geschützt vor.

Die eigentliche Folienbeschichtung erfolgt primär beim Vorbeiführen der Folie an den beiden Plattenelektroden. Dabei bilden die Folie und die Elektrode einen 4 cm breiten Spalt. Dieser sorgt dafür, dass noch frische Arbeitsgase in den Spalt eindringen können und andererseits eine verstärkte Entladung auftritt. Diese zeigt Abbildung 6.3 als besonders hell aufleuchtende Plasmazone.

Nach Beendigung eines jeden Beschichtungsvorganges kann der Wickelvorgang für das Aufbringen einer weiteren Beschichtung in seiner Richtung umgekehrt werden. So ist es möglich, ohne Unterbrechung des Vakuums mehrere Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften alternierend abzuscheiden. Nach Beendigung des gesamten Beschichtungsprozesses wird die Plasmakammer mit Stickstoff belüftet.

Abb. 6.3.: Ausbildung der Plasmazone zwischen einer Plattenelektrode und der Folie (© Fraunhofer IFAM)

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

6.2. Aufbau von Mehrfachschichtsystemen

Wie zuvor erläutert, findet der Aufbau von Mehrfachschichtsystemen im Rolle-zu-Rolle Verfahren Schicht für Schicht statt. Es wird keine Gradientenschicht gebildet, wie dies häufig bei der Abscheidung von Funktionsschichten vorgenommen wird. Dies bedeutet, dass zunächst in einem ersten Vorgang z.B. eine SiO_x-Barriereschicht abgeschieden wird. Danach wird der gesamte Plasmaprozess für ca. 5 min gestoppt, es erfolgt die Umstellung des Gasmischungsverhältnisses von einer Barriereschicht (Sauerstoff-Überschuss) zu der organischen SiO_xC_y-Zwischenschicht (HMDSO-Überschuss). Auf die zuvor abgeschiedene SiO_x-Schicht wird eine SiO_xC_y-Schicht aufgebracht, indem der Wickelvorgang nun in die entgegengesetzte Richtung abläuft. Nach diesem Prinzip erfolgen sodann die weiteren Beschichtungsschritte.

Für die Entwicklung von Mehrfachschichtsystemen ist es von Vorteil, die Beschichtungen Schritt für Schritt durchzuführen, um von jedem Beschichtungsschritt Proben zu Analysezwecken entnehmen zu können. Hierbei soll das Vakuum nicht nach jeder Beschichtung unterbrochen werden, da Staub etc. von den Elektroden und der Kammerwand beim Belüften auf die Folie gelangen könnten. Eine nachfolgende Beschichtung könnte an einer solchen Stelle einen Defekt aufweisen. Um dieses Problem zu umgehen, werden für die Mehrfachschichtentwicklung zunächst 9 m Warenlänge mit einer SiO_x-Barriereschicht versehen. Es erfolgt die Umstellung der Prozessgase und die SiO_xC_y-Schicht wird auf die letzten 6 m der Barriereschicht abgeschieden. Bei einem Dreifachschichtaufbau erfolgt ein weiteres Mal die Umstellung der Prozessgase zu der SiO_x-Schicht und es wurden nur noch die letzten 3 m der ursprünglichen 9 m beschichtet. Der Aufbau sieht dann wie folgt aus:

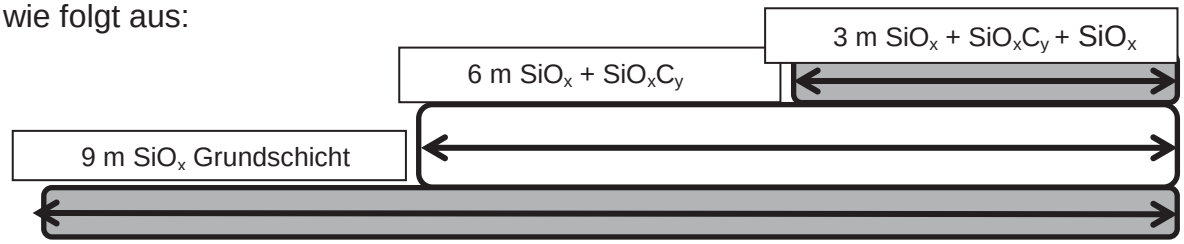


Abb. 6.4.: Schematische Darstellung des Schichtlagenaufbaus für die Schichtentwicklung. Dieser stellt sicher, dass von allen abgeschiedenen Schichten Proben bereitgestellt werden.

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

7. Charakterisierung der plasmapolymeren Schichten

7.1. Einfachschichtsysteme

Unter Verwendung von HMDSO und Sauerstoff als Precursoren können mit Hilfe des PE-CVD - Verfahrens SiO_x – bzw. SiO_xC_y -Schichten abgeschieden werden. Um mittels der hier verwendeten Niederdruckplasmaanlage eine barriereoptimierte SiO_x - Schicht zu erreichen, wird zunächst das Gasmischungsverhältnis HMDSO:O_2 bei höchstmöglicher Leistung (hier: 5000 W) der Anlage in einem Bereich von 1:15 bis 1:36 variiert. Diese Bereiche werden zunächst angesetzt, da aus der Literatur bekannt ist, dass SiO_x - Schichten nur bei Sauerstoff-Überschuss abgeschieden werden und hierzu zusätzlich ein hoher Fragmentierungsgrad vorliegen muss (s. Kapitel 2.2.1, Abbildung 2.4.). Abbildung 7.1 zeigt die ATR-IR-Absorptionsspektren von drei bei unterschiedlichen Gasmischungs-verhältnissen abgeschiedenen Schichten. Diese lassen Rückschlüsse auf deren chemischen Aufbau zu.

Wie Abbildung 7.1a erkennen lässt, finden sich die signifikanten Banden für SiO_x - und SiO_xC_y - Verbindungen im Bereich von 600 bis 1400 cm^{-1}. Entsprechend konzentriert sich Abbildung 7.1b auf diesen sogenannten „Fingerprint-Bereich“. Bei den untersuchten Schichten, abgeschieden bei Gasverhältnissen von 1:15 bis hin zu 1:36, werden deutliche Unterschiede sichtbar. Während die Spektren für die bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:27 und 1:36 abgeschiedenen Schichten einen nahezu identischen Verlauf zeigen, weisen die Spektren für die bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:15 und 1:24 abgeschiedenen Schichten deutliche Abweichungen auf. Insbesondere die Hauptbande – beruhend auf der asymmetrischen Streckschwingung der Si-O-Si Gruppe – verschiebt sich bei Erhöhung des Sauerstoffanteils hin zu einer höheren Wellenzahl. Liegt das Maximum dieser Schwingung bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:15 bei einer Wellenzahl von 1187 cm^{-1}, so tritt es bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:27 bei 1219 cm^{-1} auf. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils hin zu einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 bewirkt dann nur noch eine geringfügige, nahezu zu vernachlässigende Verschiebung des Maximums auf 1225 cm^{-1}. Dieses sogenannte „shifting“ ist auf eine stärkere Entfernung organischer Bestandteile aus den SiO_xC_x - Schich-

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

ten zurückzuführen [116]. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:27 entsteht demzufolge schon nahezu reines SiO_2. Diese Feststellung wird unterstützt durch fehlende CH_3- und CH_2 – Banden im Bereich von 3000 cm^{-1}.

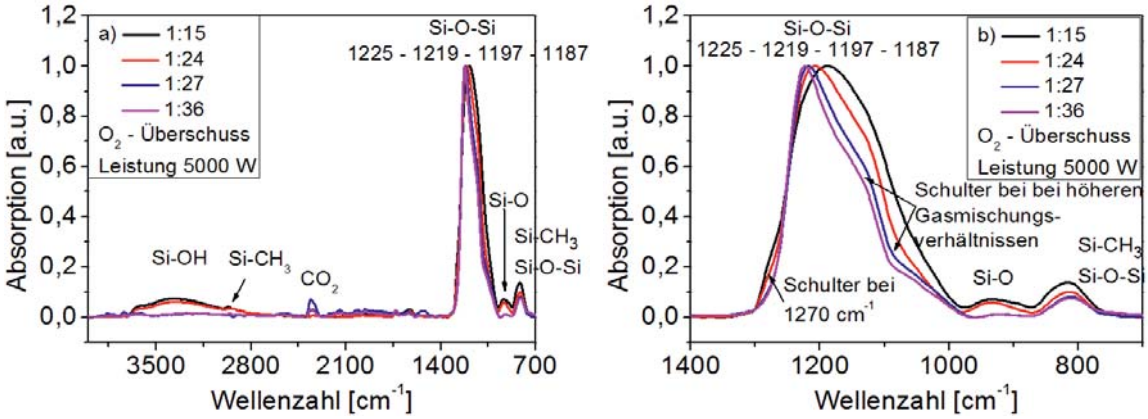


Abb. 7.1.: a: ATR-IR - Spektren der abgeschiedenen SiO_x-Schichten bei unterschiedlichen Gasmischungsverhältnissen von HMDSO:O_2 in einem Wellenzahlbereich zwischen 650 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}. b: Fingerprint-Bereich der ATR-IR - Spektren der abgeschiedenen SiO_x- Schichten bei unterschiedlichen Gasmischungs-verhältnissen von HMDSO:O_2. Alle Spektren sind auf die Intensität der Si-O-Si-Bande normiert.

Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:15 fällt die Hauptbande im Absorptionsspektrum der Schicht in Richtung kleinerer Wellenzahlen deutlich breiter aus. Zudem weist das Spektrum dieser Schicht bei 937 cm^{-1} und 817 cm^{-1} noch zwei weitere Maxima geringerer Intensität auf. Bei den beiden anderen Kurven (Gasmischungsverhältnis von 1:27 und 1:36) liegen hier zwar auch Banden vor, allerdings nicht so stark ausgeprägt. Das Maximum bei 937 cm^{-1} ist zurückzuführen auf Si-O-Streckschwingungen, das Maximum bei 817 cm^{-1} beruht auf Si-O-Si-Deformationsschwingungen. Es wird allerdings überlagert von einer Si-C-Deformationsschwingung bei 814 cm^{-1}, sofern entsprechende Kohlenwasserstoffe in die Schicht eingebaut sind. Dies ist offensichtlich für das Gasmischungsverhältnis von 1:15 noch der Fall.

Um die Aussagekraft der eben beschriebenen Unterschiede zu verdeutlichen, erfolgt in Abbildung 7.2. ein weiterer Vergleich einer hochvernetzten SiO_x-Schicht mit einer stark kohlenstoffhaltigen SiO_xC_y-Schicht. Letztere wurde abgeschieden bei einem Gasmischungsverhältnis von 5:1 zu Gunsten von HMDSO. Das ATR-IR

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

- Absorptionsspektrum einer solchen Schicht weist drei Maxima auf. Das Maximum mit der höchsten Absorption zeigt sich bei 1074 cm^{-1} und basiert wiederum auf den asymmetrischen Streckschwingungen der Si-O-Si-Gruppe. Ein weiteres Maximum, das sich durch die Anwesenheit von Si-CH_3-Bindungen und deren symmetrische Deformationsschwingungen ergibt, tritt bei einer Wellenzahl von 1270 cm^{-1} auf. Diese Schwingung ist, da sie nicht überlagert wird, charakteristisch für organische HMDSO-Beschichtungen. Im Bereich zwischen 800 und 850 cm^{-1} findet sich eine Doppelbande, beruhend auf Si-$(CH_3)_x$-Streckschwingungen [46].

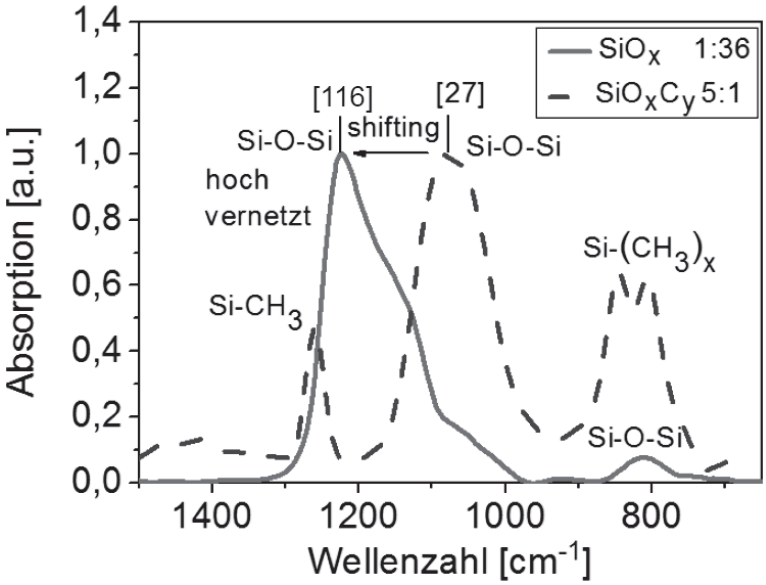


Abb. 7.2.: Vergleich der ATR-IR - Spektren zwischen SiO_xC_y- und SiO_x- abgeschiedenen Schichten im Fingerprint-Bereich

Dagegen sind bei dem Spektrum der SiO_x-Schicht, welche bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 abgeschieden wurde, die auf Si-$(CH_3)_x$-Bindungen beruhenden Maxima nicht mehr zu finden. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass eine nahezu nur noch Sauerstoff und Silizium enthaltende anorganische Schicht vorliegt. Die beim Spektrum dieser Schicht noch mit geringer Intensität auftretende Bande bei 817 cm^{-1} basiert lediglich auf Si-O-Si-Schwingungen und keinesfalls auf Si-$(CH_3)_x$-Schwingungen, welche im gleichen Wellenzahlbereich eine Bande hervorrufen. Diese Aussage kann durch Abbildung 7.1a belegt werden. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 und 1:27 liegt in einem Bereich um 2950 cm^{-1} keine Bande mehr vor, wohingegen bei einem Gasverhältnis von 1:15 und 1:24 um 2950 cm^{-1} und bei 1260 cm^{-1} ein Peak zu erkennen ist, welcher ebenfalls auf

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

Si-CH_3-Schwingungen beruht. Tabelle 7.1. fasst alle relevanten Schwingungsbanden mit entsprechender Schwingungsart zusammen.

Tabelle 7.1.: Zuordnung der Banden aus den gewonnen IR-Spektren (Abbildungen 7.1 und 7.2)

Bandenlage [cm^{-1}]	Relative Intensität	Schwingung	Bindung	Literaturquelle
3000-3600	Stark	O υ-H	Si-[O-H]	[117]
2960	Schwach	$υ_s$ C-H	Si-[CH_3]	[117, 118]
1260	Stark	$δ_s$ C-H	Si-[CH_3]	[118]
1219	Stark	$υ_{as}$ Si-O	Si-O-Si	[116]
1092	Stark	$υ_{as}$ Si-O	Si-O-Si	[27]
853	Schwach	iS υ-C	Si-[CH_3]$_3$	[118]
810	Stark	δ Si-O	Si-O-Si	[119]
800	Stark	iS υ-C	Si-[CH_3]$_2$ Si-[CH_3]$_1$	[118, 119]

Die vorgenommene Interpretation, dass bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 eine nahezu kohlenstofffreie, anorganische SiO_x-Schicht vorliegt, wird durch XPS-Untersuchungen verifiziert. Die Schicht setzt sich demnach aus 30 at-% Silizium, 69 at-% Sauerstoff und 1,0 at-% Kohlenstoff zusammen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es durchaus angebracht, von einer SiO_2-ähnlichen Schicht (Kapitel 2.2.1.1.) zu sprechen. Die XPS-Untersuchung einer bei einem Gasmischungsverhältnis von 5:1 abgeschiedenen Schicht zeigt folgende Zusammensetzung: 24 at-% Silizium, 23 at-% Sauerstoff und 53 at-% Kohlenstoff, in diesem Fall wird von einer SiO_xC_y-Schicht mit deutlich organischem Charakter gesprochen. Somit weist die kohlenstoffreiche Schicht gegenüber dem reinen HMDSO noch einen leicht erhöhten Sauerstoff-Anteil auf (39 at% Silizium, 11 at% Sauerstoff und 50 at% Kohlenstoff).

Die bisher dargestellten Ergebnisse korrelieren zudem gut mit Untersuchungen der bei verschiedenen Gasmischungsverhältnissen abgeschiedenen Schichten

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

hinsichtlich ihrer Barriereeigenschaften und ihrer Schichtdicke. Die entsprechenden Untersuchungsergebnisse zeigt Abbildung 7.3. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie auf Si-Wafern gemessen, während die Barriereeigenschaften durch die gemessenen OTR-Werte (oxygen transmission rate) angegeben werden. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:15 ist die Sauerstoffsperrwirkung der beschichteten Folie mit 35 $cm^3/(m^2$ day bar) nur geringfügig gegenüber der unbeschichteten Folie (42 $cm^3/(m^2$ day bar)) verbessert. Eine Steigerung des Sauerstoff-, bzw. eine Verringerung des HMDSO-Anteils während der Beschichtung führt zu einer deutlichen Verbesserung der Sperrwirkung gegen Sauerstoff. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:27 wird ein OTR-Wert von ca. 2,6 $cm^3/(m^2$ day bar) erreicht. Dieser Wert kann auch bei weiterer Verschiebung des Gasmischungsverhältnisses zugunsten des Sauerstoffs nur noch geringfügig verbessert werden. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 beträgt der OTR-Wert schließlich 2,5 $cm^3/(m^2$ day bar). Bei später vorgenommenen Beschichtungen wurde dieser OTR-Wert sogar regelmäßig unterboten und es wurden Werte im Bereich von 1,3±0,39 $cm^3/(m^2$ day bar) erreicht. Die Ursache für die erzielte Verbesserung des OTR-Werts ist in der regelmäßigen und sorgsamen Nutzung der Anlage über einen längeren Zeitraum zu suchen. Jegliche Art von Feuchtigkeit gilt es zu vermeiden. Längere Zeit gelagerte Folien müssen vor der eigentlichen Beschichtung getrocknet werden. Somit können die Beschichtungsprozesse bei möglichst niedrigem Druck gefahren werden, was von elementarer Bedeutung für die Barriereeigenschaft ist (Kapitel 9.1).

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

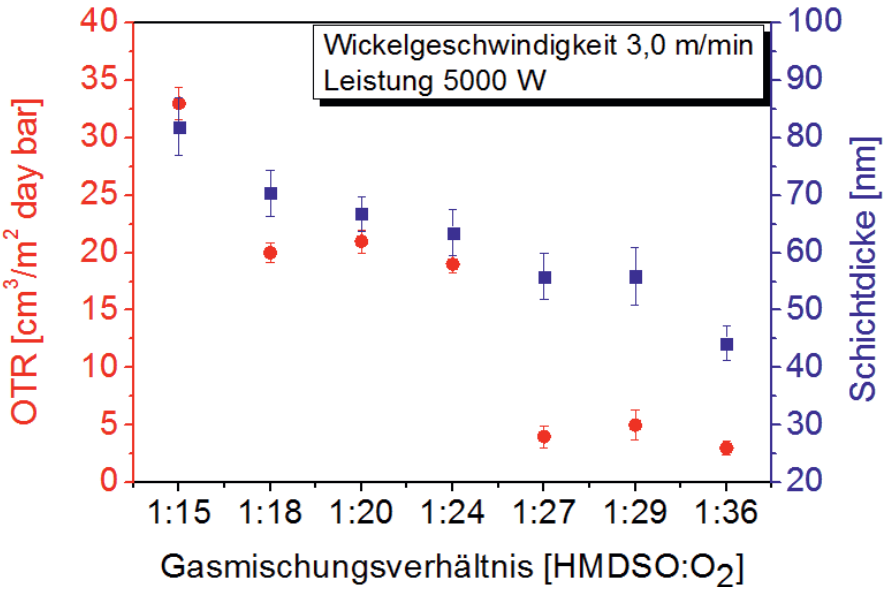


Abb. 7.3.: Einfluss des Gasmischungsverhältnisses HMDSO:O_2 auf die Barriereeigenschaften von abgeschiedenen SiO_xC_y -Schichten auf PET (Hostaphan® RN36/36 µm)

Abbildung 7.3 zeigt, dass bei sonst konstanten Bedingungen – insbesondere gleicher Beschichtungsdauer – die Schichtdicke bei steigendem Sauerstoff-Überschuss, also bei geringerem HMDSO-Anteil, abnimmt. HMDSO stellt die schichtbildende Substanz dar. Wird der HMDSO-Anteil verringert, sinkt die Abscheiderate für die Schicht. Obwohl die Dicke der abgeschiedenen Schicht bei Verringerung des HMDSO-Anteils abnimmt, steigt deren Barrierewirkung gegen Sauerstoff. Die Sperrwirkung wird überwiegend durch die zuvor beschriebene chemische Zusammensetzung der Schicht und dem sich hieraus ergebenden Schichtaufbau bewirkt. Die deutliche Verbesserung der OTR zwichen einem Gasverhältnis von 1:24 und 1:36 [HMDSO:O_2] ist darin zu erklären, dass bis zu einem Gasverhältnis von 1:24 die Schichten noch vermehrt Kohlenstoff enthalten (s. Abb. 7.1), welcher für eine nicht so dichte Struktur und somit für eine verschlechterte Barrierewirkung sorgt. Ab einem Gasverhältnis von 1:27 [HMDSO:O_2] liegt die zuvor beschriebene optimierte chemische Zusammensetzung der Barriereschicht vor (Si-Gehalt: 30 at%, O-Gehalt: 69 at%, C-Gehalt:1,0 at%).

Um die Abhängigkeit der Sperrwirkung von der Schichtdicke bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung der Schicht zu untersuchen, wurde eine

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

Versuchsreihe unter Variation der Wickelgeschwindigkeit durchgeführt. Das Gasmischungsverhältnis von 1:36 (HMDSO:O_2) sowie eine Leistung von 2500 W wurden konstant gehalten. Eine geringere Wickelgeschwindigkeit bedeutet eine längere Verweildauer der Folie im Bereich der Elektroden und führt so zu einer dicker aufwachsenden Beschichtung. Mittels dieser Methode wurden fünf verschiedene Schichtdicken in einem Bereich von 10 nm bis 80 nm realisiert. Die Ergebnisse der anschließenden Überprüfung der Sperrwirkung in Abhängigkeit von der Schichtdicke sind Abbildung 7.4 zu entnehmen.

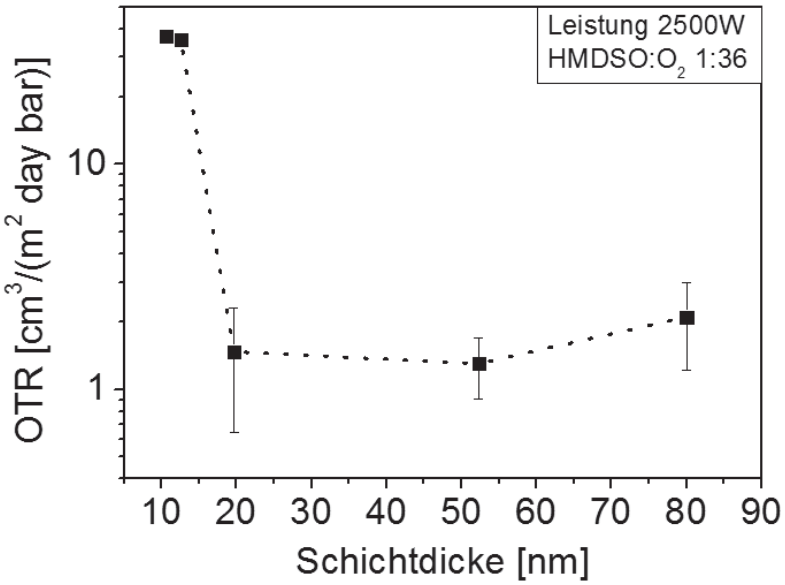


Abb. 7.4.: Abhängigkeit der Barriereeigenschaften von der Schichtdicke. Alle Schichten wurden bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 (HMDSO:O_2) abgeschieden.

Mit zunehmender Schichtdicke wird zunächst eine deutliche Verbesserung der Sperrwirkung erzielt, bis schließlich bei ca. 30 nm Schichtdicke ein Optimum erreicht wird. Bei einer weiteren Zunahme der Schichtdicke bis etwa 80 nm bleibt die Sperrwirkung fast konstant. Eine weitere Verbesserung der Sperrwirkung ist durch eine weitere Erhöhung der Schichtdicke für diese Anlage nicht mehr zu erwarten. Dies belegen auch zahlreiche Literaturquellen, aus denen hervorgeht, dass sich eine Schichtdickenerhöhung der SiO_2 – Barriereschicht negativ auf die Sperrwirkung auswirkt. Als Ursache hierfür werden zunehmende Rissbildungen in der Beschichtung aufgrund von auftretenden Eigenspannungen angeführt [4, 6].

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

Dass die Verweildauer der Folie vor den Elektroden, d.h. die unterschiedliche Wickel-geschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Beschichtung nimmt, konnte mittels XPS nachgewiesen werden. Die Tabelle 7.2 zeigt die chemische Zusammensetzung der Schichten unterschiedlicher Dicke, basierend auf XPS-Messungen. Die Werte differieren nur geringfügig, sodass bei allen Schichten von einer nahezu idealtypischen Zusammensetzung von SiO_2 ausgegangen werden kann. Die geringfügigen Abweichungen im Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt sind auf die Erhöhung der Wickelgeschwindigkeit und somit auf leicht unterschiedliche Abscheide-bedingungen zurückzuführen.

Tabelle 7.2: Schichteigenschaften von Barriereschichten, abgeschieden bei einer Leistung von 2500 W und bei einem Gasmischungsverhältnis von 1:36 (HMDSO:O_2)

v [m/min]	D [nm]	OTR [$cm^3/(m^2$ day bar)]	C [at%]	O [at%]	Si [at%]
0,1	81 ± 3,4	1,45	0,7	69,1	30,2
0,3	52 ± 5,3	1,39	0,7	69,1	30,2
0,7	20 ± 8,4	1,47	0,7	71,4	27,9
1,4	13 ± 3,9	35,87	0,9	74,3	24,8
1,8	11 ± 4,8	37,17	0,5	76,4	23,1

7.2. Barriereeigenschaften von Mehrfachschichtsystemen

Nach der Optimierung der Einzelschichten werden im Folgenden Mehrfach-schichtsysteme unterschiedlichen Aufbaus untersucht. Hierzu wird zunächst die Schichtabfolge SiO_x – SiO_xC_y – SiO_x abgeschieden und mittels analytischer und mikroskopischer Methoden untersucht. Weiterhin werden noch in-situ-Messungen zur Zusammensetzung der Prozessgase der einzelnen Prozesse in der Vakuum-kammer durchgeführt. Mittels dieser Methoden ist eine Prozessanalyse für die al-ternierende Abscheidung von anorganischen und organischen Schichten möglich.

Zunächst werden Dreifachschichtsysteme abgeschieden, bestehend aus zwei Bar-riereschichten und einer dazwischen liegenden flexiblen Zwischenschicht. Diese

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

wurden mit denen in Kapitel 7.1 beschriebenen Gasmischungsverhältnissen von 1:36 bzw. 5:1 (HMDSO:O_2) sowie einer Leistung von 2500 W für beide Schichten auf das Substrat aufgebracht. Die Wickelgeschwindigkeit für beide Barriereschichten beträgt 0,3 m/min, was in einer Schichtdicke von ca. 40 nm für die Barriereschichten resultiert. Die Schichtdicken der flexiblen Zwischenschichten wurden über die Änderung der Wickelgeschwindigkeit variiert.

Der Einfluss der Dicke der Zwischenschicht auf die Barrierewirkung des Dreifachschichtsystems ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

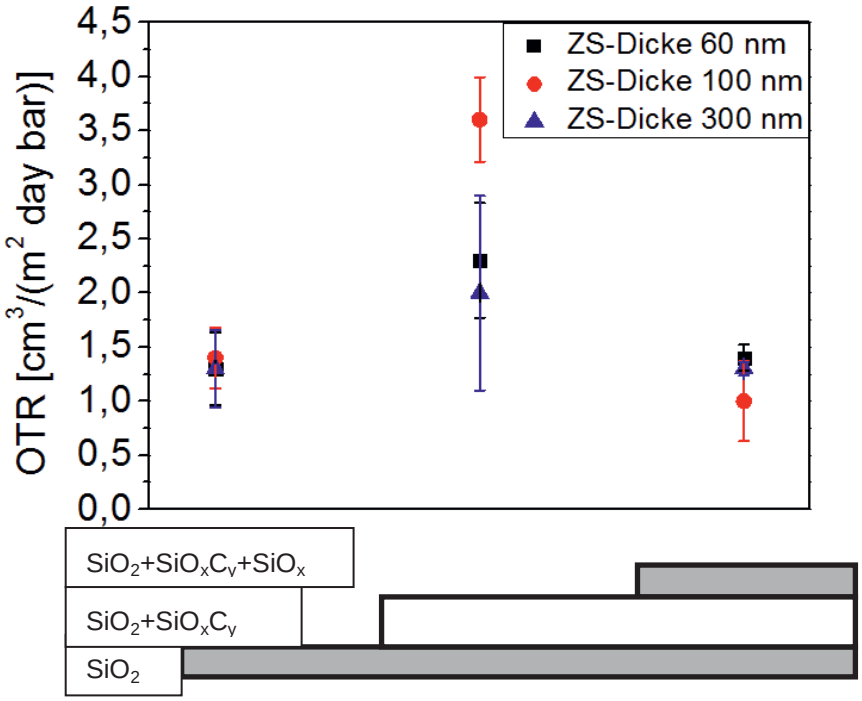


Abb. 7.5: Einfluss der Schichtdicke der Zwischenschicht auf die Barrierewirkung von Mehrfachschichtsystemen

Während die erste Barriereschicht alleine zu OTR-Werten im Bereich von 0,9 bis 2,0 $cm^3/(m^2$ day bar) führt, zeigt sich, dass sich durch das Aufbringen der flexiblen Zwischenschicht die Barrierewirkung des nun vorhandenen Zweifachschichtsystems leicht verschlechtert. Die gemessenen OTR-Werte liegen zwischen 1,2 und 4,0 $cm^3/(m^2$ day bar). Die Dicke der Zwischenschicht scheint dabei unerheblich, da sich gerade bei einer mittleren Schichtdicke von 100 nm die schlechtesten Barrierewerte zeigen. Durch Aufbringen einer zweiten Barriereschicht auf die flexible Zwischenschicht wird die Barrierewirkung des nun vorhandenen Dreifachschichtsystems wieder herabgesetzt. Allerdings ist lediglich eine minimale Verbesserung

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

der Sperrwirkung gegenüber einer einzelnen Barriereschicht festzustellen und nicht wie nach den Vorüberlegungen erwartet eine deutliche Verbesserung mit einer OTR < 10^{-1} $cm^3/(m^2$ day bar) [91].

Bei der Abscheidung eines Fünffachschichtsystems bestätigen sich diese Erkenntnisse (Abbildung 7.6). Die Barrierewirkung der ersten Barriereschicht erfährt durch Aufbringung der ersten Zwischenschicht (d = 35 nm) weder eine Verbesserung noch eine Verschlechterung. Das Aufbringen weiterer Schichten bis zum Erreichen eines Fünffachschichtsystems führt zu keiner signifikanten Verbesserung. Es ist lediglich eine minimale Verbesserung von 1,3±0,4 $cm^3/(m^2$ day bar) auf 0,8±0,1 $cm^3/(m^2$ day bar) zu erkennen. Diese bewegt sich im Bereich des Fehlerbalkens der ersten Barriereschicht.

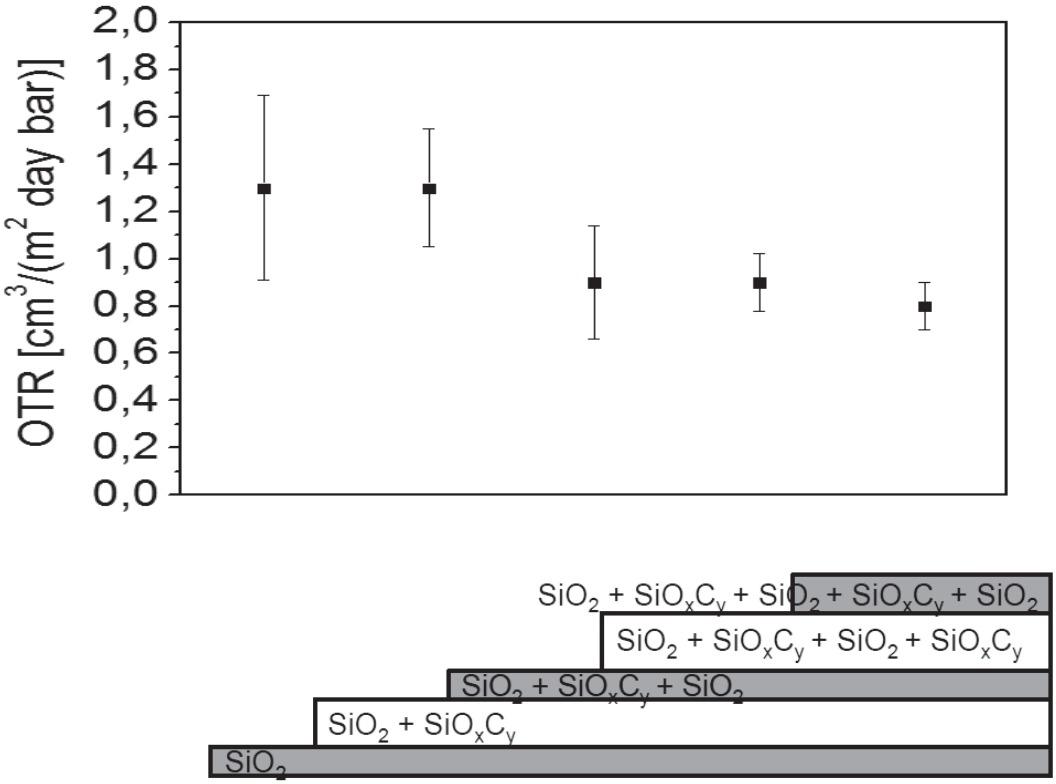


Abb. 7.6: Barriereeigenschaften bei Mehrfachschichtsystemen

Eine Verlängerung der Diffusionswege, wie sie anhand des Tortous-Path Modells beschrieben wird, ist für die mit diesem Verfahren hergestellten Mehrfachschichten bisher nicht gegeben. Als Begründung hierfür können drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden:

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

1.) Zum einen könnte ein Haftungsproblem zwischen Substrat und Barriereschicht bzw. ein interlaminares Haftungsproblem zwischen den einzelnen Schichten vorliegen. Um diese Ursache ausgrenzen zu können, wurden unter anderem Dehnungs-untersuchungen an einzelnen Barriereschichten sowie Mehrfachschichtsystemen durchgeführt (Kapitel 7.3).

2.) Eine weitere Erklärung könnte in der Schichtabfolge liegen. Es muss überprüft werden, ob die zwei unterschiedlichen Schichttypen – SiO_x- und SiO_xC_y-Schicht – aufgrund ihres stark variierenden chemischen Aufbaus einen Einfluss aufeinander ausüben (Kapitel 7.4 und 7.5). Insbesondere ist hier zu klären, ob die abgeschiedene kohlenstoffhaltige Schicht einen negativen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der nachfolgenden SiO_2-ähnlichen Schicht ausübt. Hierzu muss überprüft werden, ob die zweite SiO_2-ähnliche Schicht die gleiche chemische Zusammensetzung aufweist, wie die erste abgeschiedene kohlenstofffreie Schicht.

3.) Als letzte Quelle könnten Defekte, verursacht durch das Grundsubstrat und die Beschichtung selber, in Betracht gezogen werden. Dieser möglichen Ursache widmet sich Kapitel 8.

7.3. Verarbeitungsaspekte

7.3.1. Dehnungsuntersuchungen

Um den Aspekt der Verarbeitbarkeit des Schichtverbundes als auch die Schichthaftung zum Grundsubstrat und bei Mehrfachschichtsystemen zwischen den unterschiedlichen Schichttypen zu untersuchen, wurden Dehnungsmessungen am IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung) in Aachen durchgeführt. Hierzu wurde die beschichtete Hostaphan® RN36-Folie Schritt für Schritt von 0 % auf bis zu 10 % gegenüber dem Ursprungszustand gedehnt und dabei kontinuierlich mittels LSM (Laserscanning-Mikroskop) auf Rissbildung untersucht [13, 120]. Derartige Messungen sind von hoher praktischer Bedeutung, da solche Folien während der Herstellung wie auch während der Weiterverarbeitung als Folienware auf entsprechenden Anlagen gewickelt und verarbeitet werden. Dabei wird die Folie durch das Zugwerk, aber auch durch Umlenkrollen, belastet. Keinesfalls darf es bei diesen Tä-

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

tigkeiten zu einer Verschlechterung der Barriereeigenschaften kommen. Darüber hinaus ist eine hohe Verbundfestigkeit auch bei weiteren Verarbeitungsschritten, wie z.B. dem Schneiden, Stanzen und Verschweißen, von großer Bedeutung.

Dehnungsmessungen an einem Verbund aus einer dicken polymeren Folie mit ihren plastischen Eigenschaften und einer dünnen, eher spröden Barriereschicht zeigen, dass die spröde Schicht recht schnell über ihre Dehngrenze belastet wird und reißt. Es entstehen Risse quer zur Dehnungsrichtung, welche gut beobachtet werden können. Bei schlechter Schichthaftung kann es in lokal kritischen Bereichen zu Delaminationen kommen [120]. Auch diese sind im Mikroskop erkennbar.

Für die Untersuchungen wurde eine Substratfolie mit einer einzelnen, 30 nm dicken Barriereschicht verwendet, wie auch eine dreifach beschichtete Folie (SiO_2 – SiO_xC_y – SiO_2), bei der zwei je 30 nm dicke Barriereschichten durch eine 60 nm dicke Zwischenschicht mit deutlich organischem Charakter getrennt sind. Die beschichteten Folien wurden von 0 % auf bis zu 10 % gegenüber dem Ursprungszustand gedehnt und dabei mittels LSM (Laserscanning-Mikroskop) auf Rissbildung untersucht. Anhand der Art der Defektbildung (Rissbildung **oder** Schichtabplatzungen) können Rückschlüsse auf die Schichthaftung gezogen werden.

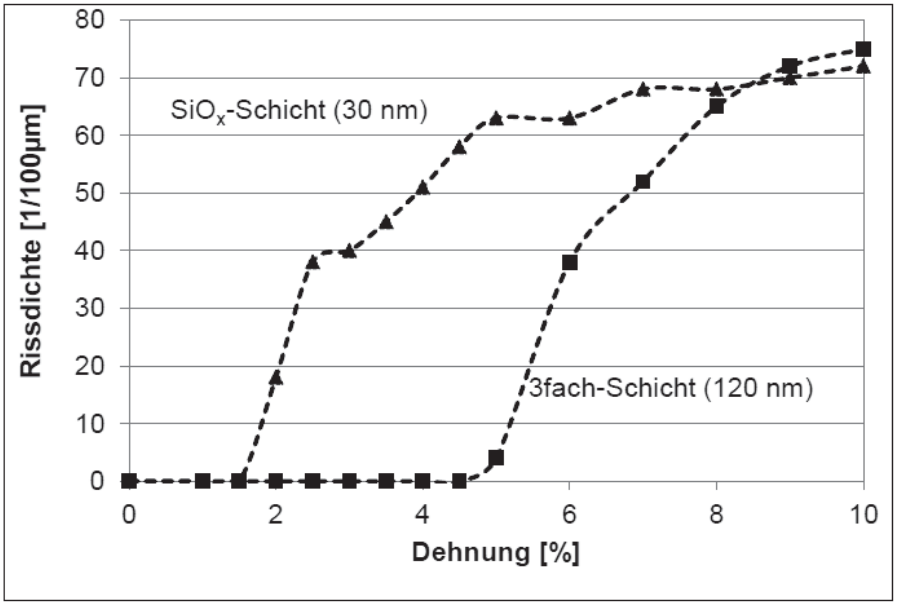


Abb. 7.7: Vergleich der Rissdichten von einer 30 nm dünnen Barriereschicht mit den Rissdichten eines Dreifachschichtsystems über einen Dehnungsbereich von 0 % bis 10 %

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

Der Vergleich zeigt, dass die 30 nm dünne Barriereschicht bereits bei 2 % Dehnung erste erkennbare Risse aufweist. Betrachtet man nun die Auswirkungen der Dehnungsversuche auf das Dreifachschichtsystem, so ist eine merklich geringere Empfindlichkeit auf Dehnung zu erkennen. Die Verbundtoleranz gegen Dehnung steigt, erste erkennbare Risse treten hier erst bei einer Dehnung von über 5 % auf [121]. Bei beiden Beschichtungen steigt die Anzahl an Rissen bei weiterer Dehnung rasch an, wodurch die Barrierewirkung weitgehend verloren geht. Bei einer Dehnung von etwa 9 % und mehr ist die Rissdichte mit einem Wert von etwa 70 Rissen pro 100 µm für beide Beschichtungstypen vergleichbar.

Ein Schichthaftungsproblem zwischen Grundsubstrat und Barriereschicht ist für die in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten nicht zu erkennen, wie die Untersuchungs-ergebnisse in Abbildung 7.8a zeigen. Es sind weder Kantenabplatzungen zu erkennen, noch flächige Schichtablösungen (diese werden im Mikroskop oft durch das Auftreten von Interferenzfarben sichtbar). Die Dehnungsrisse verlaufen gerade und parallel zueinander. Dabei stören auch keine Erhöhungen durch Antiblockpartikel oder Fehlstellen. Dies gilt auch für die Mehrfachschichtsysteme.

Die Erhöhung der Dehnbarkeit bei Mehrfachschichtsystemen im Vergleich zur einzelnen Barriereschicht zeigt, dass die weiche Zwischenschicht einen Teil der Dehnungskräfte aufnehmen und auch Eigenspannungen der Barriereschicht abbauen kann.

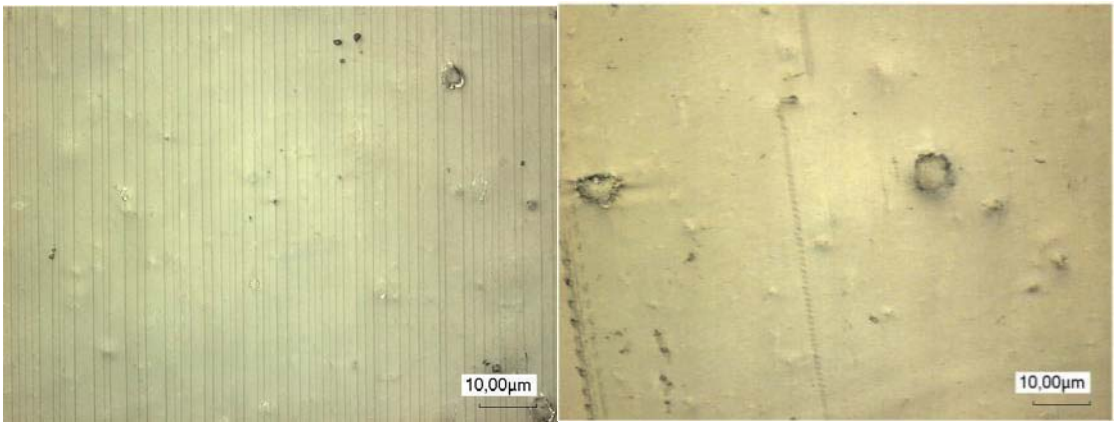


Abb. 7.8: LSM-Aufnahmen nach 5 % Dehnung a) an einer SiO_2-ähnlichen Barriereschicht und b) an einem Dreifachschichtsystem. Bei beiden Aufnahmen sind keine Schichtab-platzungen sichtbar.

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

7.3.2. Lagerstabilität

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Verarbeitbarkeit der beschichteten Folien ist die Lagerstabilität. Hierzu wurde zum einen die Lagerstabilität der Folie unter Spannung untersucht, indem die beschichtete Folie 1 Jahr lang auf einem Folienwickel unter normalen Bedingungen (RT, 30 % r.H.) gelagert und anschließend die Barriere-eigenschaften erneut gemessen wurden. Ein weiterer Versuch befasste sich mit der Beeinflussbarkeit der Barriereeigenschaften durch Tempern der Folie. Hierzu wurden Probestücke jeweils 1 h, 12 h und 24 h bei 50 °C gelagert und anschließend die OTR bestimmt. Die Messung der Barriereeigenschaften erfolgte immer unmittelbar nach dem Tempern.

Tabelle 7.3: OTR-Ergebnisse in Abhängigkeit von der Lagerdauer und der Lagerart.

	SiO_x	SiO_x-SiO_xC_y-SiO_x
	OTR [cm^3 / (m^2 day bar)]	OTR [cm^3 / (m^2 day bar)]
nach dem Beschichtungsprozess	1,3 ± 0,39	1,4 ± 0,33
nach einem Jahr Lagerung auf einem Folienwickel	1,7 ± 0,53	1,6 ± 0,48
nach 1 h Tempern (50 °C)	1,4 ± 0,46	1,4 ± 0,55
nach 12 h Tempern (50 °C)	1,3 ± 0,55	1,4 ± 0,36
nach 24 h Tempern (50 °C)	1,4 ± 0,38	1,6 ± 0,45

Anhand der OTR-Messungen aus Tabelle 7.2 ist zu erkennen, dass sich die Barriereeigenschaften in Abhängigkeit von der Lagerung kaum verändern. Die Permeationsergebnisse bleiben sowohl nach einem Jahr Lagerung unter Spannung auf der Rolle als auch unter Tempern vergleichbar. Hierbei spielt es keine Rolle, ob die Proben mit einer SiO_2-ähnlichen Schicht oder mit einem Mehrlagenschichtaufbau versehen sind.

Anhand der Ergebnisse der Dehnungsuntersuchungen und der Überprüfungen zur Lagerstabilität kann davon ausgegangen werden, dass Haftungsprobleme weitgehend vernachlässigbar sind.

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

7.4. TEM-Unteruchungen mit EDX-Linescan

Da der Versuch zur Optimierung der Barriereeigenschaften mit Hilfe einer Zwischenschicht unterschiedlicher Schichtdicke keine wesentliche Verbesserung der Barrierewirkung bewirkt hat, wird nun am Beispiel eines Fünffachschichtsystems der strukturelle Aufbau eines Mehrfachschichtsystems näher untersucht. Im Vordergrund stehen dabei der Schichtaufbau und die möglichen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Schichtsegmenten. Die Barriereschichten wurden mit den bereits optimierten Schichtparametern abgeschieden, lediglich die Schichtdicke der drei Barriereschichten wurde über die Wickelgeschwindigkeit variiert. Die Zwischenschichten wurden wie bisher im Hinblick auf hohe Flexibilität im HMDSO-Überschuss (HMDSO:O_2 5:1) bei 2500 W abgeschieden. Auch hier wurde die Schichtdicke über die Wickelgeschwindigkeit variiert.

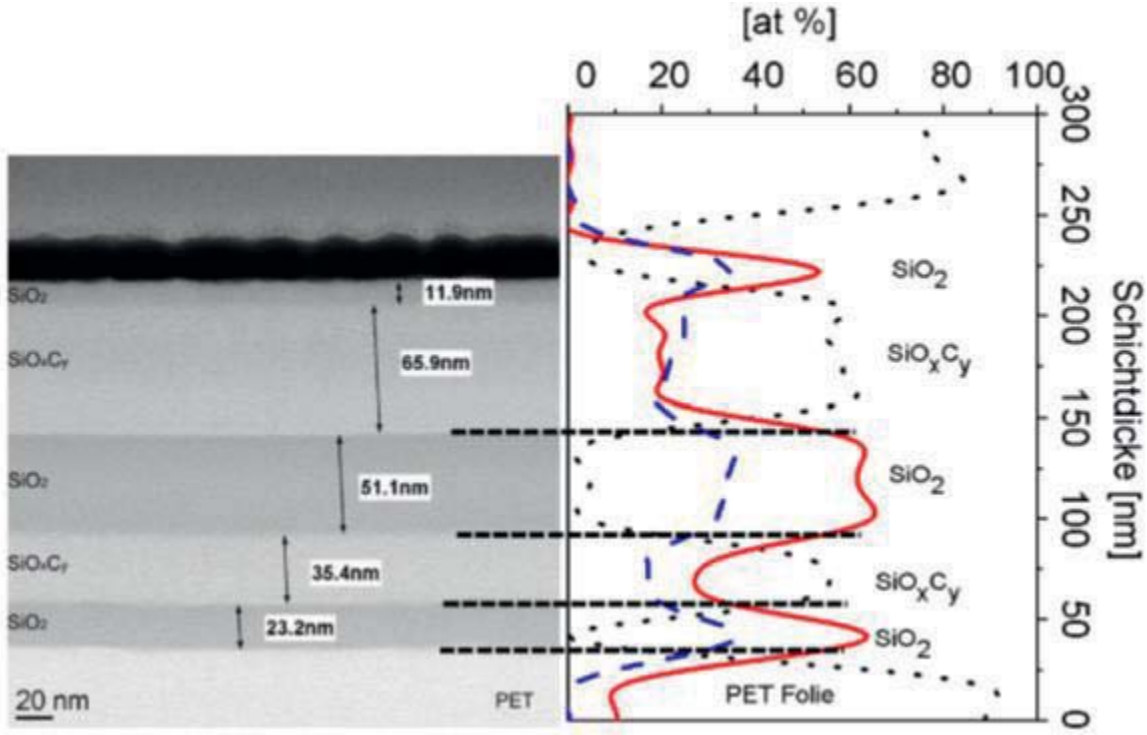


Abb. 7.9: Links: TEM Abbildung eines Querschnitts durch ein Fünffachschichtsystem. Rechts: EDX-Linescan durch das Fünffachschichtsystem (Messergebnisse wurden geglättet).

Die TEM Abbildung eines Querschnitts in Abb. 7.9 zeigt klar den Aufbau des Fünffachschichtsystems, bestehend aus drei SiO_2-ähnlichen Barriereschichten, sowie zwei SiO_xC_y-Zwischenschichten. Grundsubstrat ist die PET-Folie Hostaphan®

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

RN36. Das Verfahren der PECVD mittels RF-Anregung ist ein geeignetes Verfahren zum Abscheiden dünner und vor allem glatter Schichten. Die Schichten sind im TEM-Querschnitt sehr eben und klar voneinander getrennt. Erwartungsgemäß erscheinen die dichteren SiO_2-ähnlichen Schichten dunkler als die übrigen Schichten. Übergangsbereiche sind unter Messung eines Einfallswinkels von 0 ° nicht erkennbar, weshalb funktionale Mehrfachschichtsysteme sauber abgeschieden wurden. Selbst dünnste Schichten mit einer Dicke von ca. 10 nm können offensichtlich störungsfrei abgeschieden werden.

Der EDX-Linescan zu dem TEM-Querschnitt gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des Mehrfachschichtsystems bis hin zur PET-Folie. Auch anhand dieser Methode sind die einzelnen Schichten eindeutig zu identifizieren. Die drei Barriereschichten zeigen eine nahezu übereinstimmende Zusammensetzung mit einem Sauerstoff-Anteil von etwa 65 at-% und einem Silizium-Anteil von etwa 35 at-%. Der Kohlenstoff-Anteil geht dementsprechend auf nahezu 0 at-% zurück. Diese Analyseergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit der XPS-Analyse der Barriereschichten (s. Kapitel 7.1: O = 69 at-%, Si = 30 at-%, C = 1 at-%). In der letzten und damit obersten Barriereschicht erreicht der Sauerstoff-Anteil nur einen Wert zwischen 50 – und 55 at-% ab, während der Kohlenstoff-Gehalt minimal zunimmt. Eine eindeutige Ursache für diese geringfügige Abweichung kann an dieser Stelle nicht festgestellt werden. Eine Vermutung ist, dass aufgrund einer zu geringen Verweildauer der Folie vor den Elektroden die Schicht noch keine optimale Schichtzusammensetzung erreicht werden konnte. Wie aus Abbildung 7.11 herausgeht, führt eine Erhöhung der Verweildauer der Folie vor den Elektroden auch in der zuletzt abgeschiedenen Schicht zu einer optimalen Schichtzusammensetzung. Die Erhöhung der Verweildauer wird durch eine Verringerung der Wickelgeschwindigkeit erzielt.

Auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der beiden Zwischenschichten (SiO_xC_y-Schichten) führen EDX-Linescan und XPS-Analyse (s. Kapitel 7.1) zu nahezu gleichen Ergebnissen. Für die zuerst abgeschiedene Zwischenschicht mit einer Schichtdicke von ca. 35 nm ist ein Kohlenstoff-Anteil von ca. 55 at-% und ein Sauerstoff-Anteil von ca. 28 at-% festzustellen. Dementsprechend liegt der Silizium-Anteil bei 17 at-%. Für die zweite, etwa 66 nm dicke Zwischenschicht liegt der

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

Kohlenstoff-Anteil bei ca. 60 at-%, der Sauerstoff-und der Silizium-Anteil bei jeweils etwa 20 at-%.

Auf Basis der EDX-Analyse (Abb. 7.9 rechts) ist im Gegensatz zur TEM Betrachtung jeweils zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichten hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung ein Übergangsbereich festzustellen, d.h. es findet kein abrupter Wechsel hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung statt. Bei der Frage nach der Ursache hierfür bieten sich zwei mögliche Erklärungen an:

- Eventuell beruhen diese scheinbar vorhandenen Übergangsbereiche auf einer Verkippung der Probe zur EDX-Analyse. Für die EDX-Analyse wird die Probe um 20 ° gekippt, um eine Steigerung der Detektionseffizienz zu erhalten. Die TEM-Abbildung wurde unter einem Einfallwinkel von 0 ° aufgenommen.
- Möglicherweise kommt es aber auch im Bereich der Schichtgrenzen zu einer Nachvernetzung, d.h. zu einer Durchdringung der zuvor abgeschiedenen Schicht, obwohl beide Schichten zeitlich deutlich voneinander getrennt abgeschieden werden. Jede Schicht wird in einem eigenen Abwicklungsvorgang beim Rolle-zu-Rolle Verfahren aufgetragen, d.h. ein Übergang aufgrund des Gaswechsels kann als Ursache ausgeschlossen werden.

Eine organische Schicht könnte durch die Plasmabedingungen der nachfolgenden SiO_2-ähnlichen Schicht abgetragen werden, sodass die SiO_2-ähnliche Schicht im Grenzbereich organischer wird. Dies ist insbesondere deshalb vorstellbar, weil die zuvor gebildete Schicht dem Plasma unmittelbar ausgesetzt ist und damit eine intensive Wechselwirkung ermöglicht wird. Bei einer stabilen, anorganischen Schicht ist dieser Prozess so jedoch nicht vorstellbar. Hier wäre ein eher scharfer Übergang zu erwarten.

Was die zweite, deutlich dickere Barriereschicht betrifft, so fällt hier auf, dass in deren mittlerem Bereich die Sauerstoff-Konzentration nochmals leicht, d.h. um etwa 3 at-% abfällt, während in gleichem Maße der Kohlenstoff-Anteil hier von 0 auf etwa 3 at-% steigt. Eine mögliche Ursache hierfür ist die zur Anwendung kommende Beschichtungstechnik im Rolle-zu-Rolle Verfahren.

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

Abb. 7.10: Sicht in die Plasmakammer während eines Beschichtungsprozesses (© Fraunhofer IFAM)

Das Aufbringen einer jeden Schicht erfolgt in der Regel in zwei aufeinander folgenden Phasen, nämlich jeweils dann, wenn die Folie an den Elektrodenflächen vorbeigeführt wird. Im Spalt zwischen Elektrode und Folie liegen eine optimale Versorgung mit Prozessgasen und ein optimaler Fragmentierungsgrad derselben vor, was zu einer kohlenstofffreien Schichtabscheidung führt. Im Hinblick auf die Konzentration der Prozessgase und deren Fragmentierung herrschen in dem Überführungsbereich zwischen den beiden Elektroden dagegen andere Bedingungen. Bei der Fragmentierung von HMDSO verbleibt hier ein geringer Kohlenstoff-Anteil, der sich dann in der abgeschiedenen Schicht wiederfindet (Abb. 7.9 zwischen 110 nm und 125 nm). Dieses Phänomen ist nur bei Abscheidung dickerer Schichten infolge der langsamen Wickelgeschwindigkeit zu beobachten. Hierbei ist die Verweildauer der Folie im Bereich zwischen den beiden Elektroden dementsprechend höher.

Entsprechendes trifft ebenso bei der zweiten abgeschiedenen Zwischenschicht zu, bei der im mittleren Bereich der Kohlenstoff-Anteil um etwa 5 at-% abnimmt, um anschließend wieder anzusteigen, während der Sauerstoff- und Silizium-Gehalt im mittleren Bereich leicht zunehmen.

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

Um die Theorie der phasenweisen Abscheidung der Schichten auch im oberen Bereich der Kammer zu stützen, wurde in einem weiteren Versuch ein hinsichtlich der Schichtdicken optimiertes Schichtsystem abgeschieden. Hierzu wurde für die SiO_2-ähnlichen Barriereschichten eine Schichtdicke von 30 nm gewählt. Diese Erkenntnis geht aus Abbildung 7.9 hervor, da hier die für diese Arbeit beste chemische Zusammensetzung für die Barriereschicht erzielt wird. Die Zwischenschichten wurden mit einer Schichtdicke von 50 nm abgeschieden.

Abbildung 7.11 beweist, dass die in Abbildung 7.9 diskontinuierliche chemische Zusammensetzung der Schicht durch eine zu hohe Verweildauer der Folie im oberen Kammerbereich verursacht wird. Bei den 30 nm dicken Barriereschichten aus Abbildung 7.11 ist die chemische Zusammensetzung der Barriereschichten mit einem Sauerstoff-anteil von etwa 60 at% bei allen drei Schichten identisch. Die oberste Barriereschicht (135 – 200 nm) wurde zu dick aufgetragen, hier ist ein leichter Einbruch des Sauerstoff-Anteils in der Mitte der Schicht zu erkennen. Der Siliziumanteil beträgt ca. 30 at%, der Kohlenstoffanteil liegt bei unter 1 at% für die Barriereschichten.

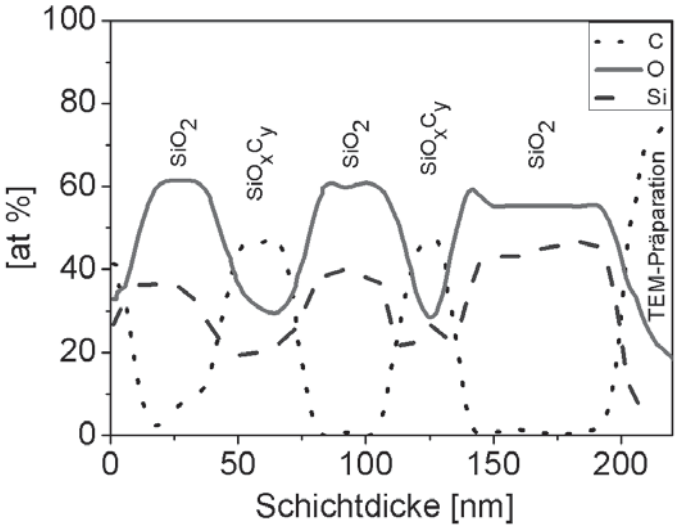


Abb. 7.11: EDX-Linescan durch das Fünffachschichtsystem (Messergebnisse wurden geglättet).

Anhand der EDX Ergebnisse kann ein gegenseitiger Einfluss der Schichttypen untereinander an den Grenzflächen zwar nicht ganz ausgeschlossen werden, es ist aber deutlich zu erkennen, dass durch Einstellung geeigneter Schichtdicken für die Barriereschicht die optimale chemische Zusammensetzung der SiO_2-ähnlichen

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

Schicht immer erzielt werden kann. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass die einzelnen Barriereschichten auch die entsprechenden Barriereeigenschaften besitzen.

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

Um den in Kapitel 7.4 angenommenen Einfluss der SiO_xC_y-Schicht auf die nachfolgende SiO_2-ähnliche Schicht näher zu untersuchen, wurden zusätzlich OES in-situ-Messungen der Gasphasenzusammensetzung während verschiedener Beschichtungsschritte durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode wurde zudem gewählt, weil an der Plasmafarbe zu beobachten war, dass es einen Unterschied macht, welche Oberfläche zu beschichten ist. Ein sauerstoffreiches Plasma weist ursprünglich eine weißblaue Färbung auf. Erfolgt die Abscheidung einer Barriereschicht auf einer zuvor abgeschiedenen SiO_xC_y-Schicht, so weist die Plasmafarbe keinen leichten Blauton mehr auf, sondern geht in einen violetten Ton über, wie er typisch ist für eine organische Beschichtung, bei der Kohlenstofffragmente gebildet werden.

Für die OES-Untersuchungen wurden zwei identische Detektorköpfe verwendet, sodass gleichzeitig die Gasphasenzusammensetzung in dem Spalt zwischen Elektrode und Folie auf der rechten und auf der linken Kammerseite überprüft werden konnte. Weiterhin wurden die Detektorköpfe mittig oberhalb der Elektroden befestigt, um die Gasströmung möglichst nicht zu beeinflussen. Die Detektorköpfe zeigen hierbei vertikal in den Spalt hinein. Die Gasphasenzusammensetzung wurde kontinuierlich während des gesamten Beschichtungsprozesses (SiO_x-SiO_xC_y-SiO_x) mit Hilfe der OES analysiert. Somit kann eine mögliche Beeinflussung der Schichten aufeinander untersucht werden.

Die OES-Spektren in Abbildung 7.12 zeigen die Gasphasenzusammensetzungen im Bereich der ersten Elektrode während der Abscheidung zweier SiO_2-ähnlicher Schichten: Einmal während der Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht, die unmittelbar auf das Grundsubstrat aufgebracht wurde und einmal während der Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht auf eine zuvor abgeschiedene kohlenstoffreiche Zwischenschicht des Typs SiO_xC_y.

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

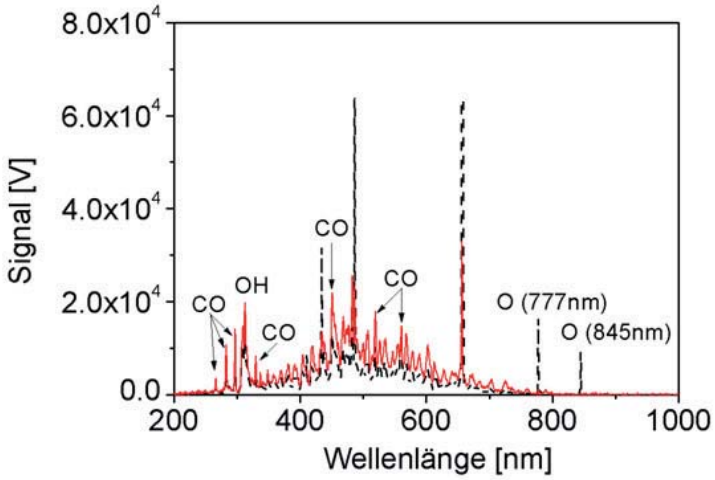


Abb. 7.12: OES-Spektren der Gasphasenzusammensetzung während der Abscheidung SiO_2-ähnlicher Schichten. Schwarz: Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht unmittelbar auf das Grundsubstrat. Rot: Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht auf eine zuvor abgeschiedene kohlenstoffreiche Zwischenschicht. Beide Spektren wurden beim Vorbeiführen an der ersten Elektrode des jeweiligen Beschichtungsprozesses aufgenommen (300 sec).

Hinsichtlich der Abscheidung der beiden SiO_2-ähnlichen Schichten sind einige relevante Unterschiede zu erkennen. So zeigt das Spektrum für die unmittelbar auf das Grundsubstrat abgeschiedene Schicht deutliche Banden für Sauerstoff bei 777 nnm und bei 845 nm. Diese Banden fehlen in dem Spektrum für die nach einer kohlenstoffreichen Zwischenschicht abgeschiedene SiO_2-ähnliche Schicht. Hingegen zeigt die auf eine kohlenstoffreiche Zwischenschicht folgende Schicht deutlich ausgeprägte Banden für CO. Ein detaillierterer Vergleich der beiden Spektren wird in Tabelle 7.4 vorgenommen.

Die vergleichende Auswertung der Gasphasenzusammensetzungen liefert Hinweise darauf, dass beim Aufbringen einer SiO_2–ähnlichen Schicht auf eine kohlenstoffreiche Zwischenschicht ein erhöhter Kohlenstoffanteil vorliegt, während das Auftreten von freiem Sauerstoff nicht erkennbar ist. Unter dem Einfluss des Plasmas wird anscheinend lose gebundener Kohlenstoff aus den obersten Lagen der organischen Schicht herausgelöst. Die SiO_xC_y-Schicht ist eine gute Quelle für Methylgruppen, welche im Plasma leicht abgespalten und weiter zerlegt werden. Somit findet im Sauerstoffüberschuss eine kalte Verbrennung statt, bei der CO

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

und OH entstehen. Ist die Verbrennung nicht vollständig, so können Kohlenwasserstoffreste in die sich bildende Schicht eingebaut werden.

Tabelle 7.4: Tabellarische Auswertung der OES-Spektren aus der Abbildung 7.12.

Wellenlänge [nm]	Bande	Bandenintensität	
		SiO_x-Schicht auf dem PET-Grundsubstrat	SiO_x-Schicht auf einer SiO_xC_y-Schicht
266,15	CO	nicht vorhanden	stark
282,8	CO	gering	stark
297,1	CO	gering	stark
306,1-309,0	OH	gering	stark
330,0	CO	nicht vorhanden	stark
433,1	H_γ	stark	mittel
451,2	CO	mittel	stark
483,0	CO	nicht vorhanden	stark
485,3	H_β	stark	mittel
519,2	CO	mittel	stark
561,5	CO	mittel	stark
656,2	H_α	stark	mittel
777,5	O	stark	nicht vorhanden
844,5	O	stark	nicht vorhanden

Obwohl sich Unterschiede in den OES-Spektren und in der Plasmafarbe zeigen, konnte in den EDX-Spektren kein Unterschied in der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten gefunden werden. Es besteht die Möglichkeit, dass der herausgelöste Kohlenstoffanteil nahezu vollständig durch die oben erwähnte kalte Verbrennung aus dem Prozess entfernt wurde, oder aber der modifizierte Schicht-

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

bereich ist so dünn, dass er mittels EDX nicht erfassbar ist. Die Reaktion des sauerstoffreichen Plasmas mit dem lose gebundenen Kohlenstoff aus der organischen Schicht findet hauptsächlich beim Vorbeiführen der beschichteten Folie vor der ersten Elektrode statt, wird die zweite Elektrodenseite erreicht, so ist die organische Schicht schon mit einer dünnen Barriereschicht abgedeckt, sodass hier keine Kohlenstoffreste mehr in das Plasma übertreten.

Abbildung 7.13 zeigt hierzu in der unteren Abbildung die Gasphasenzusammensetzung beim Abscheiden der SiO_2-ähnlichen Schicht auf dem PET-Grundsubstrat, während die obere Abbildung die Gasphasenzusammensetzung bei Aufbringung der SiO_2-ähnlichen Schicht auf der zuvor abgeschiedenen SiO_xC_y-Schicht darstellt. Die Gasphasen-zusammensetzung bei der Abscheidung der SiO_2-ähnlichen Schichten ist in beiden Fällen nahezu identisch. Der Untergrund, auf der die Schicht abgeschieden wird, scheint nicht mehr relevant.

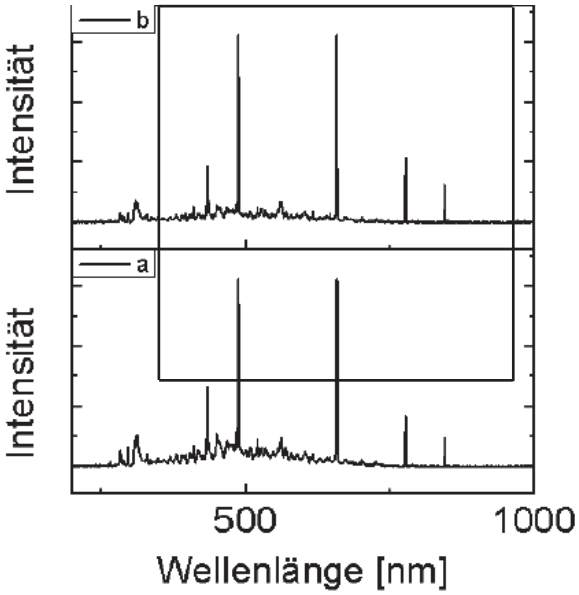


Abb. 7.13: OES-Spektren der Gasphasenzusammensetzung während der Abscheidung SiO_2-ähnlicher Schichten. a: Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht unmittelbar auf das Grundsubstrat. b: Abscheidung einer SiO_2-ähnlichen Schicht auf eine zuvor abgeschiedene kohlenstoffreiche Zwischenschicht. Beide Spektren wurden beim Vorbeiführen an der zweiten Elektrode des jeweiligen Beschichtungsprozesses aufgenommen (1200 sec).

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.

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

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

Hinsichtlich der Beschichtung und ihrer Barrierewirkung kommt der Oberflächentopografie der Folie eine große Bedeutung zu, da Fehlstellen wie Löcher oder Erhöhungen zu Schichtdefekten führen können. Auch die Anwesenheit von Fremdstoffen, wie Antiblockpartikel (AB-Partikel) darf nicht außer Acht gelassen werden. Was den chemischen Aufbau der Folie betrifft, ist darauf zu achten, dass die Folie nicht durch die während der Beschichtung herrschende Temperatur beschädigt wird. Die Beschichtungstemperatur bei Niederdruckplasmabedingungen (hier zwischen 35 bis 45 °C) bleibt unterhalb der Glasübergangstemperatur der verwendeten PET-Folie (T_G=70 °C).

Somit ist die Oberflächentopographie der Folie von großer Relevanz in Bezug auf eine wirksame Barrierebeschichtung. Wie Oberflächenuntersuchungen bezüglich der Rauheit zeigen [68], kann die Oberflächentopografie der zu beschichtenden PET-Folie je nach Herstellungsprozess und Zugabe von AB-Partikeln stark variieren. Untersucht wurde zunächst die PET-Folie Hostaphan® RN36/36µm der Firma Mitsubishi Films, Wiesbaden (Kapitel 4.2.1.). Die Oberflächencharakterisierungen erfolgten mittels REM, Profilometrie und AFM.

Profilometrie ist eine einfache und schnelle optische Methode, um einen ersten Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit der Folie zu erhalten. Mittels AFM können aufgrund der hohen lateralen Auflösung von 1 bis 10 nm und der damit verbundenen maximalen Auflösung von 0,5 nm exaktere quantitative Rauigkeitsmessungen im sub-µm Bereich erfolgen.

Aufgrund der Transparenz der Folien wurden die Profilometrie-Aufnahmen (Abbildung 8.1) unter interferometrischen Bedingungen angefertigt. Dargestellt wird zunächst eine Fläche von 169,7x169,7 µm, aufgenommen bei 50-facher Vergröße-

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

rung. Deutlich sichtbar sind hier Unregelmäßigkeiten bzw. Erhöhungen unterschiedlicher Größe. Neben großen Erhöhungen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach von AB-Partikeln stammen, ist eine Vielzahl von kleineren Unebenheiten zu erkennen. Diese Unebenheiten bzw. Erhöhungen variieren zudem stark in ihrer Form. Wie in Abbildung 8.1 zu erkennen ist, liegen Beispiele von kreisrund über oval bis hin zu einer völlig unregelmäßigen Form vor.

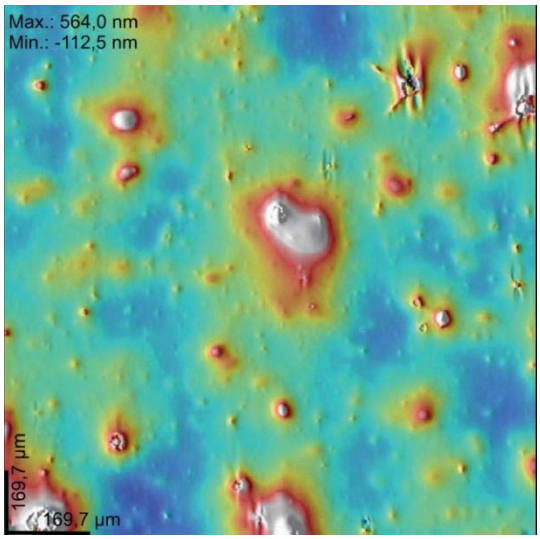


Abb. 8.1: Profilometrische Aufnahmen der unbeschichteten Hostaphan® RN36-Folie

Die erwähnten Unregelmäßigkeiten der Oberfläche finden sich auch bei AFM– und REM– Untersuchungen wieder. Anhand von REM - Aufnahmen wird im Folgenden zwischen zwei Typen von Unregelmäßigkeiten unterschieden. Wie in der Abbildung 8.2 zu erkennen, gibt es häufig auftretende Unebenheiten, welche relativ flach und abgerundet wirken und mehr oder weniger in das Substrat integriert erscheinen. Dieser Typ von Unregelmäßigkeiten stellt in aller Regel kein Problem für die spätere Beschichtung und deren Barrierewirksamkeit dar, da die Abdeckungsfähigkeit des Plasmabeschichtungs-verfahrens problemlos gegeben ist. Daneben sind weniger häufig Unebenheiten zu erkennen, welche eine Schattierung auf einer Seite aufweisen. Solche Erhöhungen ragen mehr oder weniger schroff aus der Folienoberfläche heraus und sind eher nicht mehr vollständig in das Substrat eingebettet. Die Auswirkungen solcher Unregelmäßigkeiten werden im Kapitel 8.3. „Auswirkungen der Oberflächentopografie auf die Barrierebeschichtung“ näher untersucht und erläutert.

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

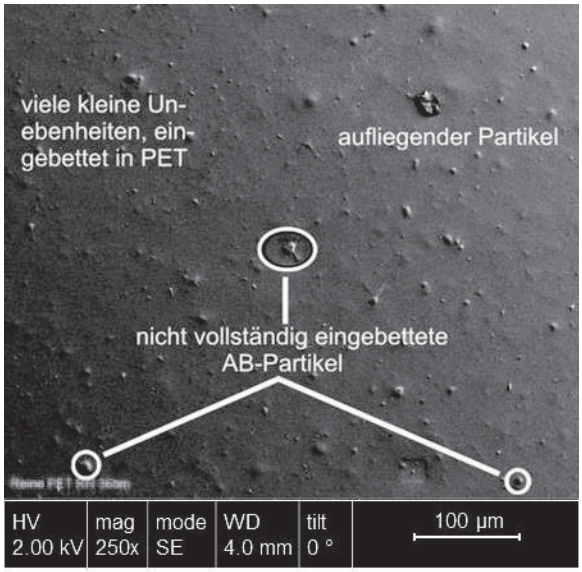


Abb. 8.2: REM-Aufnahmen von der Oberfläche der unbeschichteten Hostaphan® RN-Folie: Differenzierung der verschiedenen Defekttypen

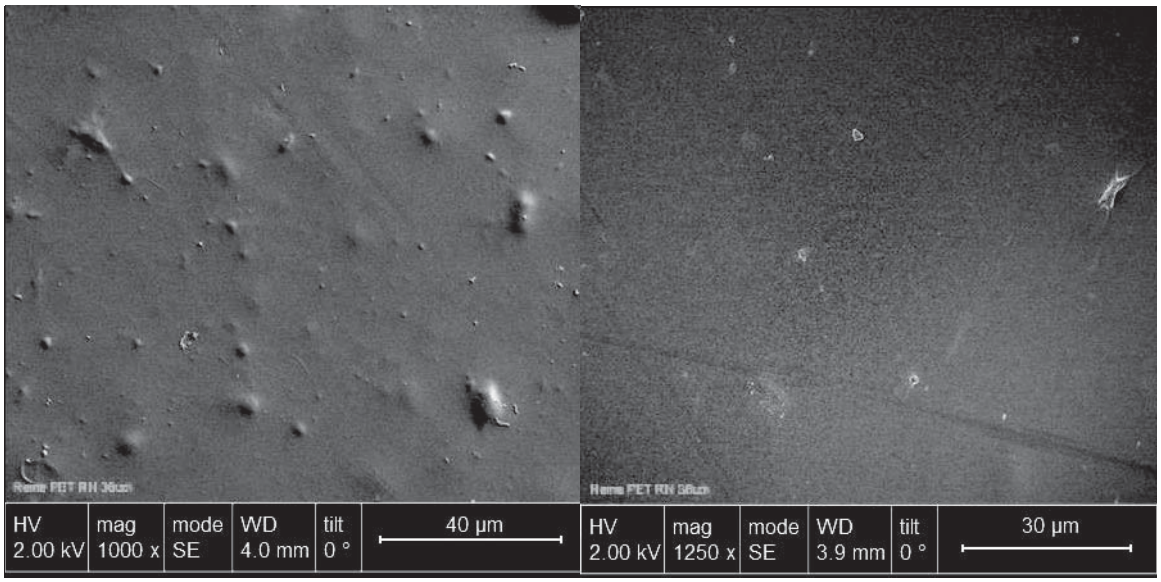


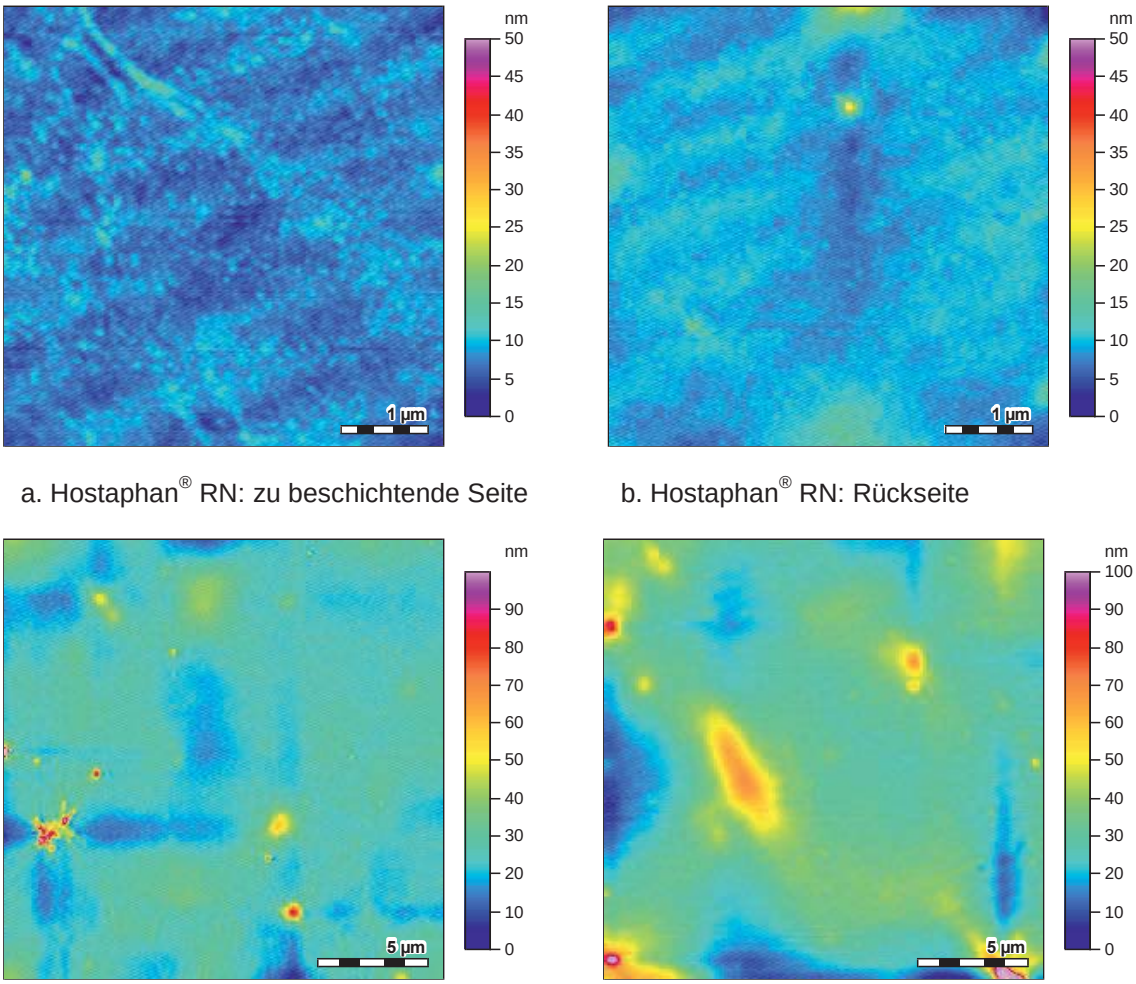
Abb. 8.3: REM-Aufnahmen verschiedener Oberflächenpartien der unbeschichteten Hostaphan® RN36-Folie

Die beiden unteren Abbildungen in 8.3 zeigen verschiedene Oberflächenpartien der Hostaphan® RN-Folie bei nahezu gleicher Vergrößerung. Während in der linken Abbildung wieder zahlreiche Unebenheiten unterschiedlicher Größe und Struktur erkennbar sind, zeigt die rechte Abbildung eine nahezu glatte Oberfläche. Ausgehend von den Abbildungen 8.1 bis 8.3 ist zu erkennen, dass es lokal starke Unterschiede in Bezug auf die Oberflächenregelmäßigkeit der Hostaphan® RN36-Folie gibt, wobei so glatte, regelmäßige Bereiche wie in der rechten Abbildung 8.3

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

eher selten sind. Eine Oberflächenstruktur, wie in Abbildung 8.2 oder in der linken Abbildung von 8.3 zu sehen, entspricht dem Normalfall.

Um genauere Aussagen zu der Oberflächenrauigkeit von Vorder- und Rückseite der Hostaphan® RN36-Folie zu erhalten, wurden auf jeder Seite fünf Probeflächen der Größe 5x5 µm und fünf Probeflächen der Größe 20x20 µm per AFM ausgewertet. Aus den erhaltenen S_a- und S_q- Werten wurde die Standardabweichung ermittelt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Abbildung 8.4 stellt je zwei Beispielaufnahmen für Vorder- und Rückseite mit unterschiedlich großen Probeflächen dar.



a. Hostaphan® RN: zu beschichtende Seite

b. Hostaphan® RN: Rückseite

c. Hostaphan® RN: zu beschichtende Seite

d. Hostaphan® RN: Rückseite

Abb. 8.4: AFM Oberflächentopografie der unbeschichteten Hostaphan® RN-Folie

Die Hostaphan® RN36-Folie weist auf Vorder- und Rückseite nahezu die gleiche Oberflächenrauigkeit bei einer Messfläche von 5x5 µm auf. Die Rückseite scheint

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

bei den kleineren ausgewerteten Flächen mit einem S_q-Wert von 1,8 ± 0,29 nm minimal glatter zu sein als die zu beschichtende Folienseite (S_q=2,7 ± 0,29 nm) (Tabelle 8.1). Die Rauigkeitswerte (Erhöhungen bis 30 nm) liegen im Bereich der Beschichtungsdicke, weshalb diese Bereiche ohne Beeinträchtigung beschichtet werden können. Werden die ausgewerteten Flächen auf 20x20 µm erhöht, so ergeben die Auswertungen eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit und zwar für beide Seiten. Vorder- und Rückseite weisen Erhöhungen von zum Teil über 100 nm auf. Zudem ist die Rückseite mit einer quadratischen Rauheit von 13,6 ± 3,7 nm leicht rauer als die zu beschichtende Seite (S_q=8,9 ± 2,91 nm). Die deutlich höheren Rauigkeitswerte bei den größeren Auswerteflächen lassen sich dadurch erklären, dass bei diesen Flächen vermehrt AB-Partikel erfasst werden.

Tabelle 8.1: Ermittelte Rauigkeitswerte der unbeschichteten Hostaphan® RN36-Folie, gemessen mittels AFM an je fünf unterschiedlichen Stellen

Hostaphan® RN36	Messfläche [µm]	S_a [nm]	S_q [nm]
Vorderseite (zu beschichtende Seite)	5x5	2,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3
	20x20	5,4 ± 1,3	8,9 ± 2,9
Rückseite	5x5	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,3
	20x20	9,8 ± 2,0	13,6 ± 3,0

8.2. Substrat(-oberflächen)charakterisierung – Melinex® 401 CW

Um den Einfluss der Substratrauigkeit auf die Abscheidung von Barriereschichten und die daraus resultierenden Barrierewirkung genauer zu untersuchen, wurde eine weitere PET-Folie, die Melinex® 401 CW, in die Analysen einbezogen. Diese ist nach Herstellerangaben frei von AB-Partikeln und somit auf der Beschichtungsseite sehr glatt. Das sogenannte Verblocken der Folie wird hier über eine Rückseitenstrukturierung erreicht. Auch bei dieser Folie wurden REM- und AFM-Aufnahmen von Vorder- und Rückseite angefertigt und ausgewertet. Bei beiden Typen handelt es sich um industriell hergestellte PET-Folien.

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

Abbildung 8.5 zeigt REM-Aufnahmen der zu beschichtenden Oberseite der Melinex® 401 CW-Folie. Werden diese Aufnahmen mit denen aus Abbildung 8.2 sowie 8.3 verglichen, so ist festzustellen, dass die Oberfläche der Melinex® 401 CW-Folie deutlich glatter ist als die der Hostaphan® RN36-Folie. Nur ganz vereinzelt sind bei der Melinex® 401 CW-Folie Unebenheiten zu finden. Eine solche Unebenheit ist in drei Aufnahmen der Abbildung 8.5 bei unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. Bezogen auf die Unterscheidung zweier Defekttypen bei der Hostaphan® RN36-Folie (s. Kapitel 8.1) ist die hier erkennbare Unebenheit vollständig in das Substrat eingebettet. Während für die Oberfläche der Hostaphan® RN36-Folie eine große Anzahl von Unebenheiten geradezu ein Charakteristikum ist, ist es bei der Melinex® 401 CW-Folie schwierig, überhaupt einzelne Unebenheiten aufzufinden.

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

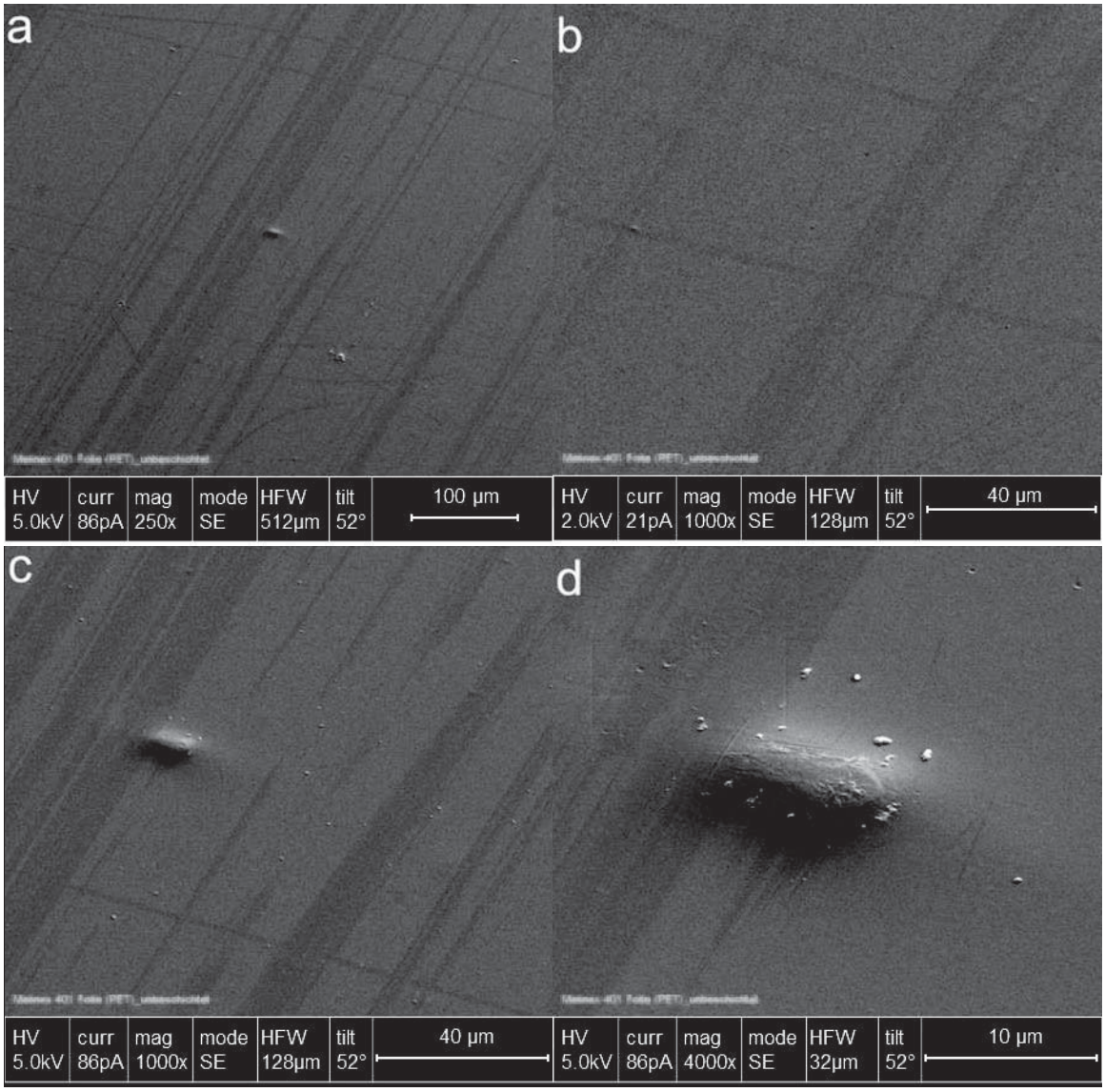
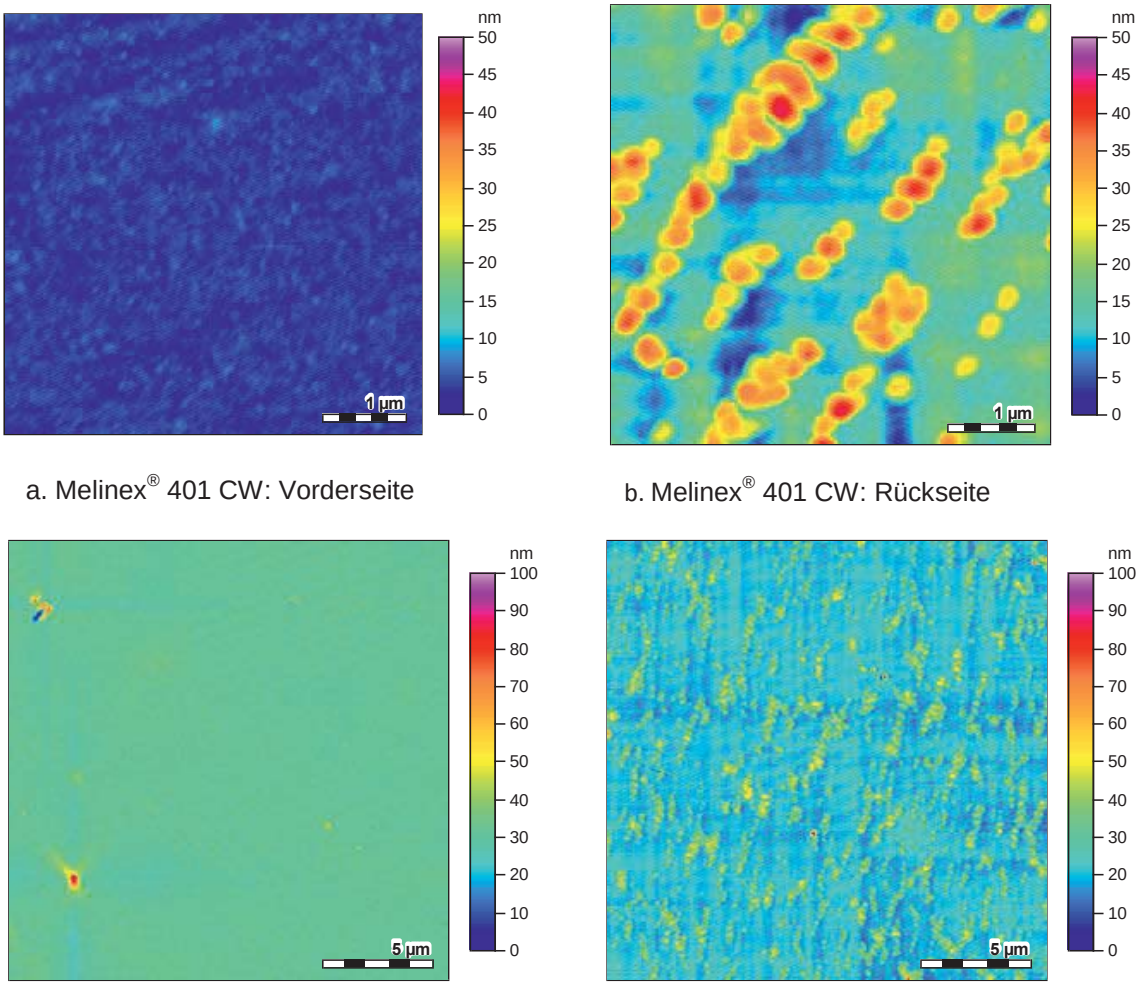


Abb. 8.5: REM-Aufnahmen von der unbeschichteten Oberfläche der Melinex® 401 CW-Folie. Abbildungen a, c und d zeigen ein und dieselbe Unebenheit in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Um genauere Aussagen zu der Oberflächenrauigkeit von Vorder- und Rückseite der Melinex® 401 CW-Folie zu erhalten, wurden wie bei der Hostaphan® RN36-Folie auf jeder Seite fünf Probeflächen der Größe 5x5 µm und fünf Probeflächen der Größe 20x20 µm mittels AFM ausgewertet. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 8.6 sowie Tabelle 8.2 zusammengefasst.

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



a. Melinex® 401 CW: Vorderseite

b. Melinex® 401 CW: Rückseite

c. Melinex® 401 CW: Vorderseite

d. Melinex® 401 CW: Rückseite

Abb. 8.6: AFM Oberflächentopografie der unbeschichteten Melinex® 401 CW-Folie

Die vom Hersteller angegebene Strukturierung der Rückseite der Melinex® 401 CW-Folie ist anhand der Abbildungen 8.6b und d deutlich zu erkennen. Die maximale Höhenabweichung in Abbildung b beträgt etwa 40 nm. Abbildung d zeigt die gleichmäßige Strukturierung der Rückseitenoberfläche, nur selten überschreitet die Höhenabweichung einen Wert von 50 nm.

Werden nun die Rauigkeitswerte der einzelnen Folien – Hostaphan® RN36 und Melinex® 401 CW – miteinander verglichen, sind deutliche Unterschiede festzustellen. Während die Rauigkeitswerte für Vorder- und Rückseite sich bei der Hostaphan® RN36-Folie nur geringfügig unterscheiden, sind bei der Melinex® 401 CW-Folie deutlichere Unterschiede wahrzunehmen. Bei einer Messfläche von 5x5 µm weist die Vorderseite eine Rauigkeit S_q von 0,8 ± 0,27 nm auf, während die Rauigkeit der Rückseite mit einem S_q-Wert von 6,6 ± 0,89 nm deutlich erhöht

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

ist. Insgesamt ist festzuhalten, dass die zu beschichtende Vorderseite der Melinex® 401 CW-Folie eine sehr viel glattere Oberflächenstruktur aufweist als die Hostaphan® RN36-Folie. Selbst die Rückseite mit ihrer Strukturierung ist gleichmäßiger als die Rückseite der Hostaphan® RN36-Folie mit den dort vorhandenen AB-Partikeln.

Tabelle 8.2: Vergleich der ermittelten Rauigkeitswerte der unbeschichteten Melinex® 401 CW-Folie mit der unbeschichteten Hostaphan® RN36-Folie

Melinex® 401 CW	Messfläche [µm]	S_a [nm]	S_q [nm]
Vorderseite (zu beschichtende Seite)	5x5	0,8 ± 0,22	1,0 ± 0,27
	20x20	1,0 ± 0,11	2,5 ± 0,38
Rückseite	5x5	5,0 ± 0,88	6,6 ± 0,89
	20x20	5,5 ± 1,10	8,2 ± 1,24
Hostaphan® RN36			
Vorderseite (zu beschichtende Seite)	5x5	2,0 ± 0,19	2,7 ± 0,29
	20x20	5,4 ± 1,31	8,9 ± 2,91
Rückseite	5x5	1,3 ± 0,17	1,8 ± 0,29
	20x20	9,8 ± 2,71	13,6 ± 3,7

8.3. Auswirkungen der Oberflächentopografie auf die Barrierebeschichtung

Im Folgenden wird der Einfluss der Oberflächenrauigkeit der Folien auf das Aufbringen einer Barriereschicht, bzw. eines Mehrfachschichtsystems untersucht. Bezüglich des Mehrfachschichtsystems wird zusätzlich untersucht, ob die SiO_xC_y -Schicht eine glättende Wirkung auf die zuvor abgeschiedene Barriereschicht aufweist. In der Literatur [122] wird der Zwischenschicht neben der Verlängerung der Diffusionswege diese Aufgabe zugesprochen.

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

Die einzelnen Abbildungen in Abbildung 8.7 zeigen auf der Basis von AFM-Aufnahmen die Oberflächentopografie der Hostaphan® RN36-Folie nach Aufbringen einer SiO_2-ähnlichen Schicht bzw. nach der Abscheidung weiterer Schichten. Ein Vergleich der Oberfläche der unbeschichteten Hostaphan® RN36-Folie (Abb. 8.4) mit der Oberfläche einer darauf aufgebrachten SiO_2-ähnlichen Schicht (Abb. 8.7a) lässt deutliche Unterschiede erkennen.

Die Oberflächenstruktur der SiO_2-ähnlichen Schicht besitzt eine sehr feine, gleichmäßig über die Fläche verteilte Strukturierung mit Erhöhungen von bis zu 40 nm (Abbildung 8.7a). Nur selten werden Erhöhungen von über 50 nm erreicht. Bei der Auswertungsfläche von 20x20 µm (Abbildung 8.7b) ist die eben beschriebene Struktur der Beschichtung aufgrund einer erweiterten Höhenskalierung nicht mehr zu erkennen. Die Höhenskalierung wurde hier auf 100 nm erweitert, um die vorhandenen AB-Partikel zu erfassen.

Fraglich ist, ob die beschriebene Strukturierung auf die aufgebrachte Beschichtung zurückzuführen ist, oder ob die betrachtete Oberflächenstruktur Ergebnis eines Ätzprozesses an der Folienoberfläche ist. Wie Sobrinho et al. [70, 82] darlegen konnten, können mittels eines Sauerstoffplasmas Ätzungen an Polymeroberflächen vorgenommen werden. Hierzu wurde die Hostaphan® RN36-Folie einem reinen Sauerstoffplasma ausgesetzt ohne Verwendung von HMDSO. Die übrigen Prozessparameter wurden genauso gewählt, wie bei der Abscheidung der SiO_2-ähnlichen Barriereschicht. Abbildung 8.8 zeigt die Auswirkungen dieses Prozesses auf die Folienoberfläche. Die weitgehende Übereinstimmung mit der in Abbildung 8.7a gezeigten Oberflächenstrukturierung lässt darauf schließen, dass die zu Abbildung 8.7a beschriebene Strukturierung nicht auf die Beschichtung, sondern auf den chemischen Ätzprozess durch den Sauerstoffanteil im Plasma zurückzuführen ist.

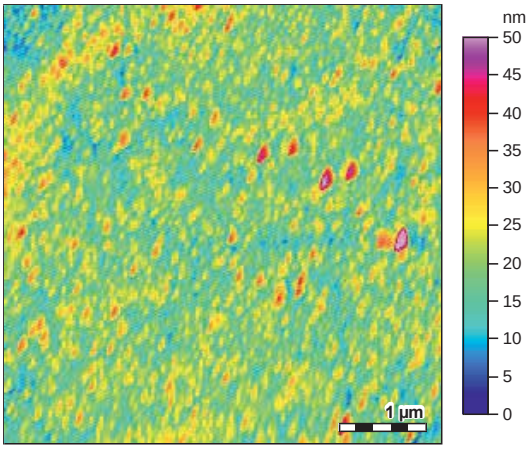
Die Abbildungen 8.7c und d beziehen sich auf die Oberfläche der Hostaphan® RN36-Folie nach Aufbringen einer 30 nm dicken SiO_2-ähnlichen Barriereschicht und zusätzlich einer 60 nm dicken Zwischenschicht (SiO_xC_y). Die Oberflächenrauigkeit nach Aufbringen einer weiteren 30 nm dicken Barriereschicht geht aus den Abbildungen 8.7e und f hervor. Ein Vergleich der entsprechenden Abbildungen, insbesondere der 20x20 µm großen Ausschnitte (Abbildungen d und f), lässt keine

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

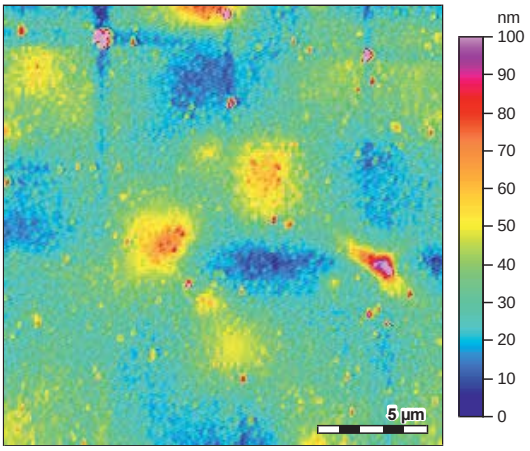
signifikanten Unterschiede der beiden Schichttypen hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit erkennen. Werden die 5x5 µm großen Ausschnitte betrachtet, sieht dies anders aus. Die Ätzstruktur, welche in Abb. 8.7a noch zu erkennen ist, verschwindet durch Aufbringen einer kohlenstoffreichen Schicht auf die SiO_2-ähnliche Schicht vollständig. Auch hält die kohlenstoffreiche Schicht der Abscheidung einer weiteren Barriereschicht stand, ohne dass ein Ätzprozess zu erkennen ist. Aus der Abbildung 8.7 können somit zwei wichtige Aussagen gewonnen werden:

- Aufgrund von Unebenheiten, insbesondere durch AB-Partikel, ist eine Auswertefläche von 20x20 µm an dieser Stelle nicht geeignet für Aussagen bezüglich eines Glättungseffektes durch eine kohlenstoffhaltige Schicht.
- Eine eindeutige Aussage über einen in der Literatur beschriebenen Glättungseffekt durch eine PDMS ähnliche Schicht kann auch bei kleineren Messflächen (5x5 µm) nicht gemacht werden, da auch hier teilweise leichte Erhöhungen bzw. Unebenheiten (Abb. 8.7c) mit erfasst werden.
- Die Schichtstruktur der Barriereschicht scheint stark abhängig von dem Untergrund zu sein. Liegt PET als Grundsubstrat vor, so ist eine deutliche Strukturierung auszumachen (Abb. 8.7a). An einer kohlenstoffreichen, PDMS ähnlichen Schicht ist keine Ätzwirkung durch den sauerstoffreichen Prozess zu erkennen (Abb. 8.7e).

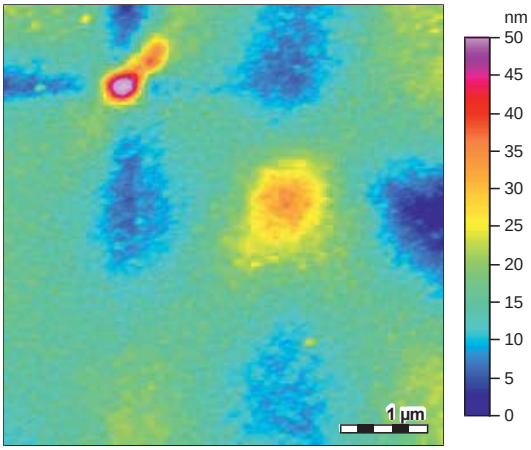
Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



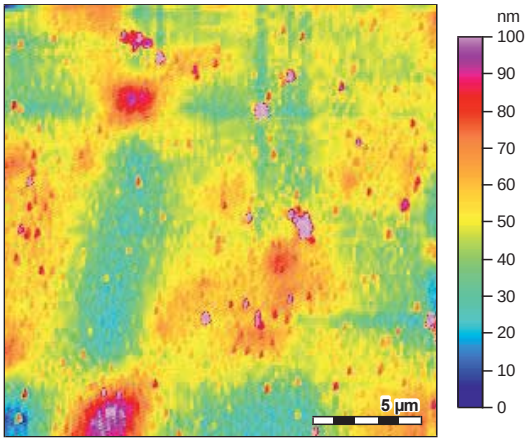
a. Hostaphan® RN + SiO_2 (ca.30 nm)



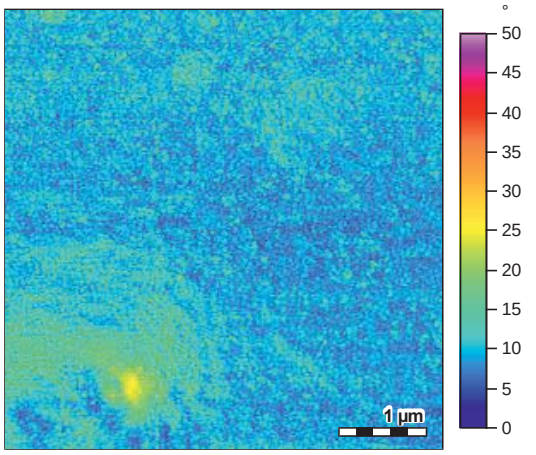
b. Hostaphan® RN + SiO_2 (ca.30 nm)



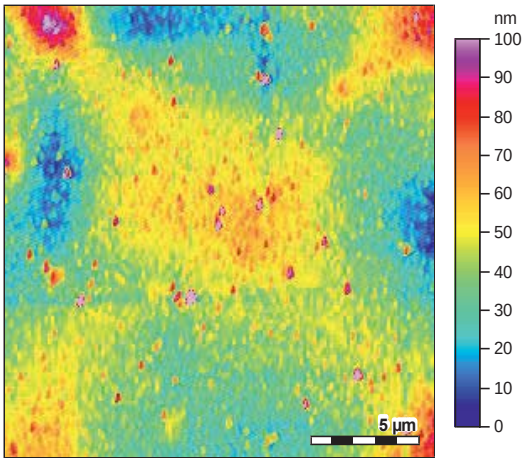
c. Hostaphan® RN + SiO_2 + SiO_xC_y



d. Hostaphan® RN + SiO_2 + SiO_xC_y



e. Hostaphan® RN+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2



f. Hostaphan® RN+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2

Abb. 8.7: AFM-Aufnahmen von der Oberfläche der Hostaphan® RN-Folie nach verschiedenen Beschichtungsschritten zur Erreichung eines Dreifachschichtsystems

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

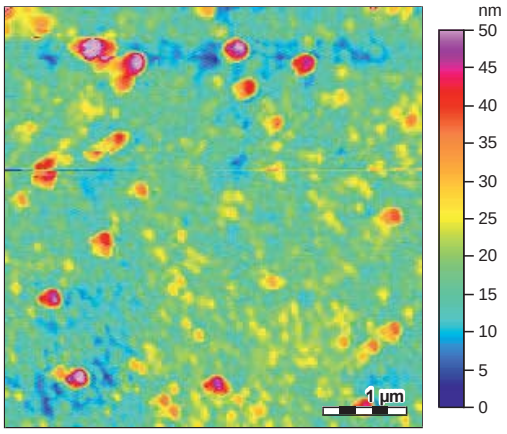
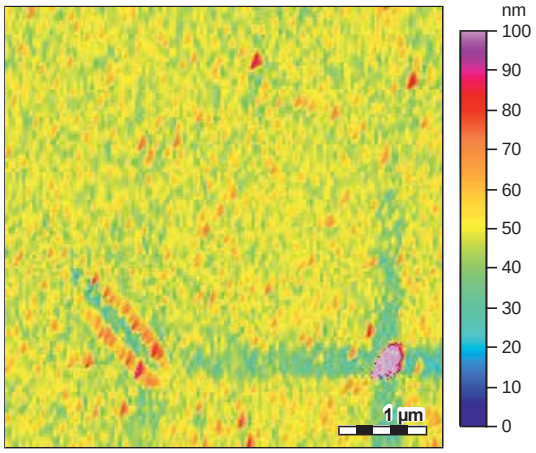


Abb. 8.8: AFM-Aufnahme von der Oberfläche der Hostaphan® RN-Folie nach Einwirkung eines reinen Sauerstoffplasmas (S_a = 5,1 ± 1,0 nm; S_q = 7,7 ± 1,1)

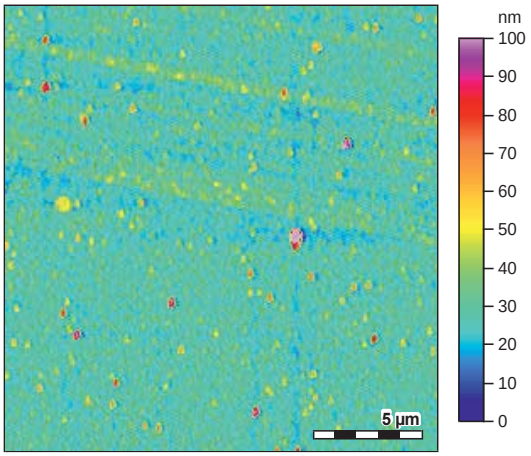
Abbildung 8.9 zeigt AFM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur der beschichteten Melinex® 401 CW-Folie nach unterschiedlichen Beschichtungsschritten in unterschiedlichen Vergrößerungen. Aufnahme a gibt eine Auswertungsfläche von 5x5 µm nach Aufbringen einer 30 nm starken SiO_2 -ähnlichen Schicht wieder. Auch hier liegt wieder eine gleichmäßige und relativ glatte Struktur vor, welche auf den starken Sauerstoffgehalt des Plasmas und die damit verbundene Ätzung der Substratoberfläche zurückzuführen ist. Eine Ausnahme bildet hier der Partikel unten rechts in der Abbildung, welcher eine Erhöhung von etwa 100 nm verursacht. Anhand der entsprechenden Phasendarstellung ist zu sehen, dass dies ein aufliegender Fremdpartikel ist und nicht Teil der Beschichtung. Interessant ist zudem die in dieser Aufnahme sichtbare Struktur unten links. An dieser Stelle scheint ein Schichtdefekt vorzuliegen, jedenfalls liegt hier eine unregelmäßige Strukturierung vor. Es ist jedoch nicht zu erkennen, ob dieser Defekt ein sich durch die Beschichtung ziehender Defekt ist oder ob er nur auf die Oberfläche der Beschichtung beschränkt bleibt. Im Rahmen der weiteren AFM-Auswertungen wurden derartige Defektstellen nicht mehr gefunden. Auf 15 Messungen mit einer Messfläche von 5x5 µm wurde lediglich eine entsprechende Stelle gefunden. Auf 10 weiteren Auswertungsflächen von 20x20 µm wurde keine entsprechende Stelle gefunden. Es ist davon auszugehen, dass derartige Strukturen eher untypisch und höchst selten sind. Eine typische und repräsentative Oberflächenstruktur der Beschichtung ist in Abbildung 8.9b auf einer Messfläche von 20x20 µm dargestellt. Die Be-

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

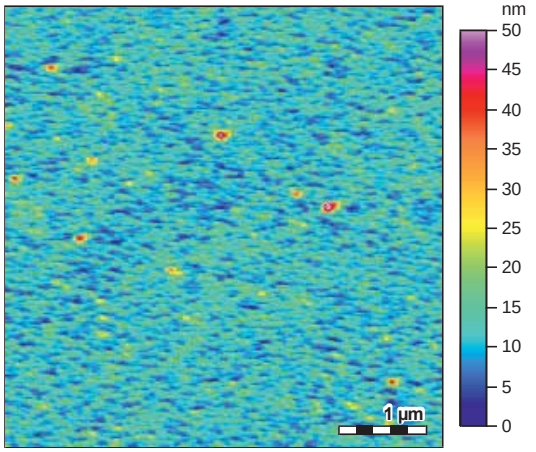
schichtung erscheint gleichmäßig und glatt, es sind lediglich punktuell Erhöhungen bis zu 90 nm zu erkennen.



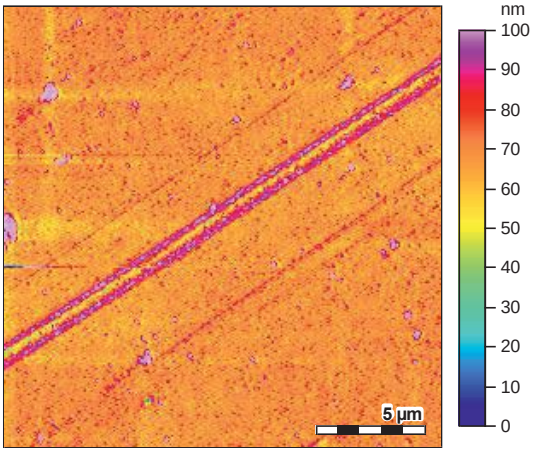
a. Melinex® 401 CW + SiO_2 (ca.30 nm)



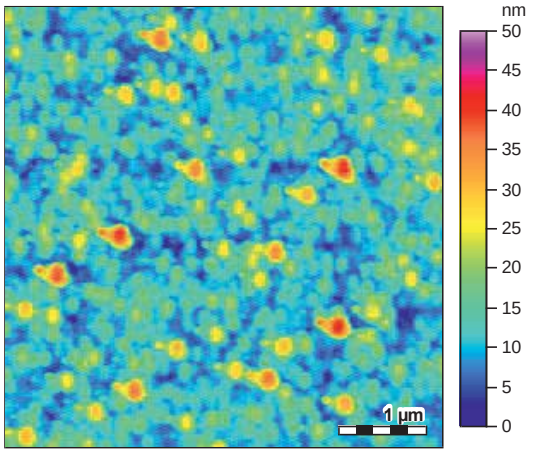
b. Melinex® 401 CW + SiO_2 (ca.30 nm)



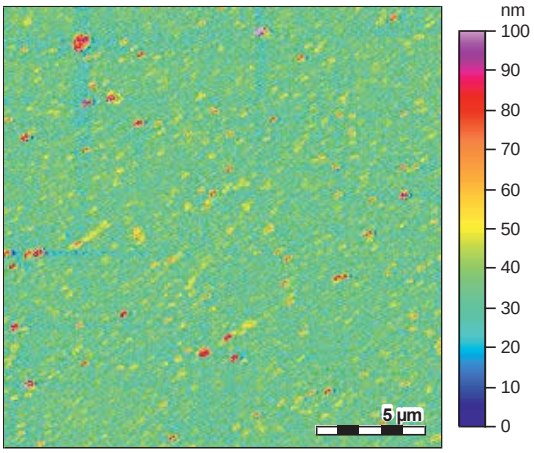
c. Melinex® CW 401 + SiO_2 + SiO_xC_y



d. Melinex® 401 CW + SiO_2 + SiO_xC_y



e. Melinex® 401 CW+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2



f. Melinex® 401+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2

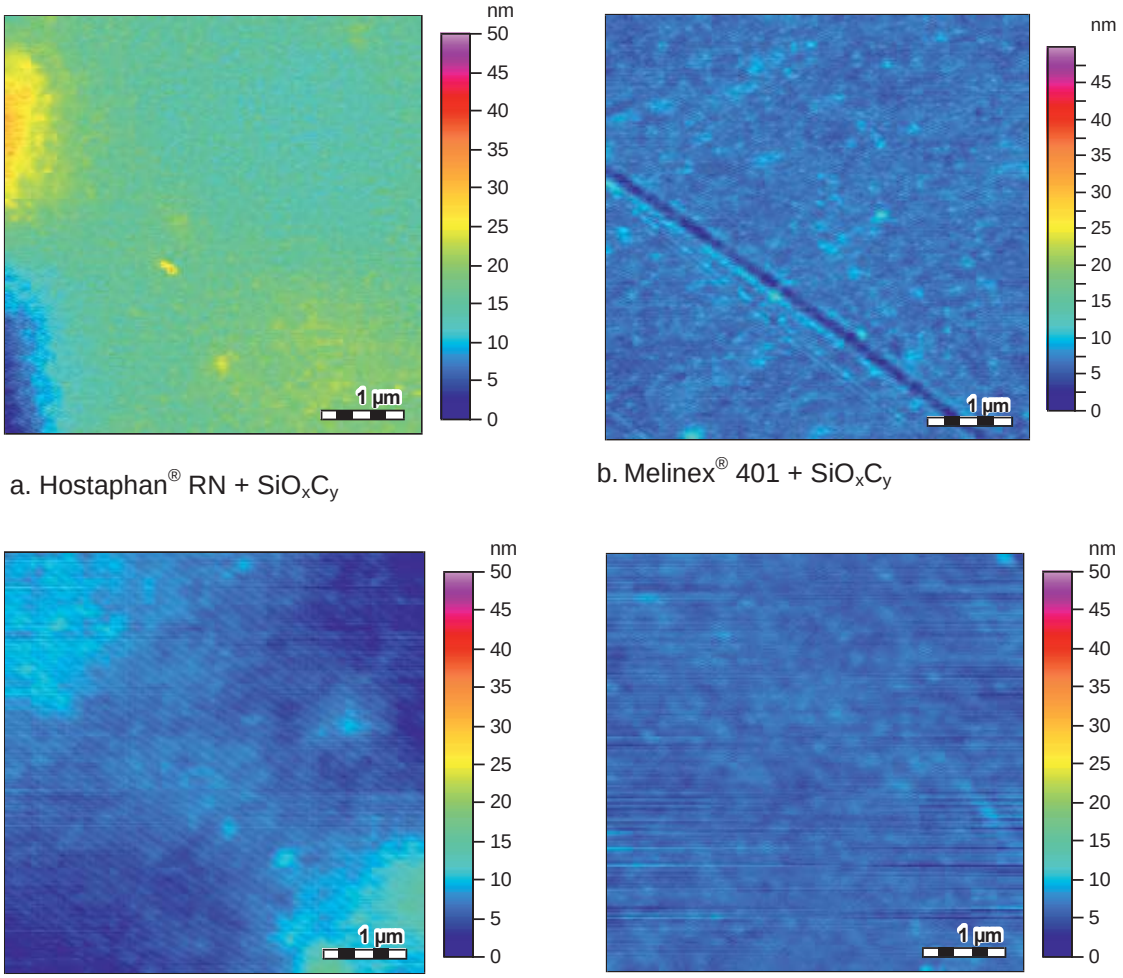
Abb. 8.9: AFM-Aufnahmen von der Oberfläche der Melinex® 401 CW-Folie nach verschiedenen Beschichtungsschritten zur Erreichung eines Dreifachschichtsystems

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

Bei Betrachtung der AFM-Aufnahmen nach weiteren Beschichtungsschritten (Abbildungen c und d) sind ebenfalls Ätz-Effekte zu sehen. Diese weisen ein identisches Muster auf wie die Ätzstruktur durch den sauerstoffreichen Prozess auf das PET (Abb. 8.9a). Es liegt die Vermutung nahe, dass die SiO_xC_y-Schicht sehr glatt ist und selbst kleinste Strukturen sehr gut abbildet.

Um diese Aussage zu überprüfen und um einen möglichen Einfluss der durch den Sauerstoff-Ätzprozess hervorgerufenen Strukturierung des Grundsubstrates auf die Barriereeigenschaften der Beschichtungen auszuschließen, wurden sowohl die Hostaphan® RN36 als auch die Melinex® 401 CW-Folie zunächst mit einer SiO_xC_y-Schicht versehen, bevor in einem weiteren Schritt die SiO_2-ähnliche Schicht aufgebracht wurde. Wie die Abbildungen in 8.10 zeigen, ist durch das Aufbringen einer kohlenstoffreichen SiO_xC_y-Schicht keine Strukturierung der Grundsubstrate zu erkennen (Abb. 8.10 a und b). Sowohl die Hostaphan® RN36-Folie als auch die Melinex® 401 CW-Folie weisen nach der Beschichtung sehr niedrige Rauigkeitswerte auf. Für die Hostaphan® RN36-Folie konnte nach Aufbringen der kohlenstoffreichen Schicht ein S_a-Wert von 2,5 ± 0,8 nm erzielt werden, für die Melinex 401 CW-Folie ein S_a-Wert von 1,0 ± 0,3 nm. Somit ist die zu erkennende Strukturierung in Abb. 8.9b auf die Strukturierung der zuvor abgeschiedenen Barriereschicht zurückzuführen.

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



a. Hostaphan® RN + SiO_xC_y

b. Melinex® 401 + SiO_xC_y

c. Hostaphan® RN + SiO_xC_y + SiO_2

d. Melinex® 401 + SiO_xC_y +SiO_2

Abb. 8.10: AFM-Aufnahmen von der Oberfläche der Hostaphan® RN36- sowie der Melinex® 401 CW-Folie nach Aufbringung einer SiO_xC_y-Schicht (a, b) und einer darauf abgeschiedenen SiO_2-ähnlichen Schicht (c, d)

In einem zweiten Beschichtungsschritt erfolgt das Aufbringen der SiO_2-ähnlichen Barriereschicht auf die zuvor abgeschiedene SiO_xC_y-Schicht. Die schützende Wirkung der kohlenstoffreichen Schicht auf das Grundsubstrat ist deutlich zu erkennen, wie der Vergleich zwischen Abbildung 8.7.a mit 8.10.c sowie der Vergleich zwischen Abbildung 8.9.a und 8.10.d zeigt. Es ist keine Strukturierung der Oberfläche der SiO_2-ähnlichen Schicht zu erkennen, was nochmals die Aussage stützt, dass die in den Abbildungen 8.7.a, 8.8 sowie 8.9.a erkennbaren Strukturen durch das Ätzen der PET-Folie durch Sauerstoff zustande gekommen ist und keine Beschichtungsstruktur darstellt. Die Oberflächenrauheit nach Aufbringen der SiO_2-ähnlichen Schicht auf der SiO_xC_y-Schicht liegt für die Melinex® 401 CW-Folie bei

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

einem S_a-Wert von 0,8 ± 0,3 nm, für die Hostaphan® RN36-Folie konnte ein S_a-Wert von 2,3 ± 0,7 nm gemessen werden.

Untersuchungen bezüglich der Barriereeigenschaften haben gezeigt, dass die zu erkennende Strukturierung bei unmittelbarem Aufbringen der Barriereschicht auf das Grundsubstrat keinen Einfluss auf die Sperrwirkung der Beschichtung ausübt. Wird zunächst eine SiO_xC_y-Schicht auf das Grundsubstrat aufgebracht und im Anschluss erfolgt die Barrierebeschichtung, so liegen die Barriereergebnisse im gleichen Rahmen wie bei direkter Aufbringung der Barriereschicht auf das Grundsubstrat.

Tabelle 8.3: Sperreigenschaften barrierebeschichteter Hostaphan® RN36-Folie in Abhängigkeit der Schichtabfolge

Schichtaufbau	OTR [cm^3 / (m^2 day bar)]
Hostaphan RN36®	41 - 43
Hostaphan RN36®+O_2	41-43
Hostaphan RN36®+SiO_2	1 - 2
Hostaphan RN36®+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2	0,5 – 1,5
Hostaphan RN36®+SiO_xC_y+SiO_2	1,5 – 3,0
Hostaphan RN36®+SiO_xC_y+SiO_2+SiO_xC_y+SiO_2	0,5 – 2,0

Zusammenfassend werden die S_a- und S_q-Werte der AFM-Auswertung nochmals dargestellt. Die Ergebnisse sind für beide Folientypen in Tabelle 8.4 wiedergegeben. Für jeden Folientyp wurden pro Auswertungsfläche wieder fünf Messungen durchgeführt und daraus für die Rauigkeitswerte die Standardabweichungen ermittelt.

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

Tabelle 8.4: Einfluss der Schichten eines Mehrfachschichtaufbaus auf ausgewählte Rauwerte.

	Messfläche [µm]	Hostaphan® RN36		Melinex® 401	
		S_a [nm]	S_q [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]
Ohne Schicht	5x5	2,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,3
Ohne Schicht	20x20	5,4 ± 1,3	8,9 ± 2,9	1,0 ± 0,1	2,5 ± 0,4
SiO_2	5x5	4,5 ± 1,2	5,1 ± 0,4	4,2 ± 0,8	5,8 ± 1,3
SiO_2	20x20	9,4 ± 1,7	14,2 ± 2,1	4,5 ± 0,6	6,8 ± 0,8
SiO_2-SiO_xC_y	5x5	3,0 ± 1,3	4,4 ± 1,5	3,1 ± 0,4	4,4 ± 0,4
SiO_2-SiO_xC_y	20x20	9,6 ± 2,1	14,7 ± 4,1	5,8 ± 0,6	10,3 ± 1,3
SiO_2-SiO_xC_y-SiO_2	5x5	5,4 ± 0,8	8,3 ± 2,0	5,6 ± 0,4	7,8 ± 0,7
SiO_2-SiO_xC_y-SiO_2	20x20	8,2 ± 1,6	11,7 ± 2,2	5,3 ± 0,3	8,4 ± 1,4

Für beide Folientypen – Hostaphan® RN36 und Melinex® 401 CW – ist im kleineren Auswertebereich von 5x5 µm durch Aufbringen der SiO_xC_y -Schicht eine minimale Verringerung der Rauigkeit gegenüber den SiO_2-ähnlichen Schichten zu erkennen. Dies würde dem zuvor erwähnten Glättungseffekt entsprechen. Für die größeren Auswerteflächen 20x20 µm kann aufgrund von mitgemessenen Unebenheiten diesbezüglich keine Aussage gemacht werden. Zum einen könnte dies daran liegen, dass die Abweichungen bei Mehrfachmessungen gerade bei der Hostaphan® RN36-Folie sehr hoch sind, zum anderen weisen beide Schichttypen – sowohl die SiO_2-ähnliche als auch die SiO_xC_y-Schicht – eine insgesamt ebene Struktur auf. Vergleichsmessungen der Beschichtungen auf glatten Si-Wafern konnten aufgrund der sehr ebenen und gleichmäßigen Struktur der Beschichtungen nicht sinnvoll an dem zur Verfügung stehenden AFM-Gerät durchgeführt werden, da hier die Rauigkeitswerte an der Auflösungsgrenze von 1 nm des Gerätes liegen. Demzufolge kann angenommen werden, dass die auf den beschichteten Folien gemessenen Rauigkeitswerte eher auf die Folienoberfläche zurückzuführen sind als auf die Beschichtungen.

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

Weiterhin wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um einen Eindruck von den Beschichtungen auf den jeweiligen Substraten zu erhalten. Dies ist aufgrund der Einteilung der Oberflächenunebenheiten auf der Hostaphan® RN36-Folie (Kapitel 8.1) von großem Nutzen. Um den Einfluss von nicht vollständig in PET eingebetteten AB-Partikeln zu untersuchen, wurden Querschnitte durch eine solche Unebenheit mittels REM angefertigt. Abbildung 8.11 zeigt einen Blick auf einen solchen Partikel. Die Aufnahme stellt mehrere Unebenheiten der beschichteten Hostaphan® RN36-Folie dar. Diese Unebenheiten werden durch die Hostaphan® RN36-Folie und nicht durch die Beschichtung verursacht, wie ein Vergleich der Oberflächen vor der Beschichtung (Abb. 8.2 und Abb. 8.3) und nach der Beschichtung (Abb. 8.11) belegt. Interessant ist die Beobachtung, wie sich die Beschichtung im Bereich der in der Mitte der REM-Aufnahme zu erkennenden Erhöhung verhält. In der Aufsicht ist deutlich eine Schattierung wahrzunehmen, hervorgerufen durch einen Riss bzw. Defekt in der Beschichtung.

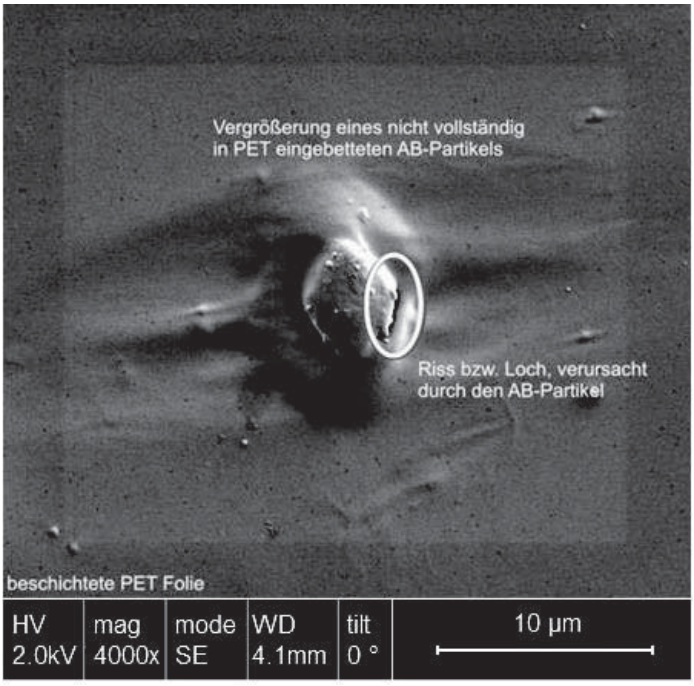


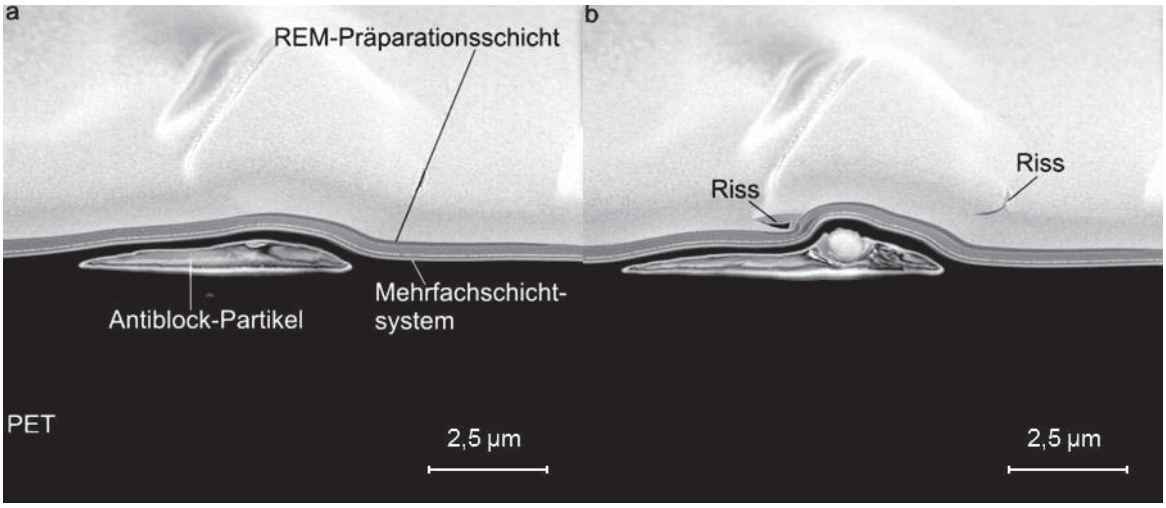
Abb. 8.11: REM-Aufnahme mit einem Blick auf einen nicht vollständig eingebetteten AB-Partikel.

Die Abbildungen in 8.12 zeigen Querschnitte der beschichteten Folie im Bereich des in Abbildung 8.11 dargestellten AB-Partikels. Das PET der Folie erscheint in den Abbildungen schwarz, während die Beschichtung und die darauf aufliegende Präparationsschicht für die FIB- und REM-Analyse hell dargestellt sind. Ebenso

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

hell dargestellt ist der AB-Partikel, welcher in den Abbildungen a und b noch vollständig in PET eingebettet vorliegt. Dies ist daran zu erkennen, dass der Partikel rundum von PET umgeben ist.

In Abbildung a ist zunächst eine durchgehende, homogene Beschichtung zu sehen, welche durch den eingebetteten Partikel nicht beeinflusst wird. Interessant sind die weiteren Querschnitte, welche weiter zur Mitte des AB-Partikels durchgeführt wurden. In Abbildung b ist links ein kleiner Riss zu erkennen, der in Abb. 8.11 nicht sichtbar war. Ein weiterer Querschnitt im Bereich dieses Risses (Abb. c) lässt ein dadurch verursachtes Beschichtungsproblem erkennen. Das gleiche gilt für einen Querschnitt in Höhe des Risses auf der rechten Seite des AB-Partikels (Abb. d). In beiden Aufnahmen ist festzustellen, dass solche Fehlstellen durch eine dünne Beschichtung nicht homogen überdeckt werden können. Hier entstehen Schichtdefekte, verursacht durch die Oberflächenbeschaffenheit des PET bzw. bedingt durch zugefügte AB-Partikel. Diese Abbildungen verdeutlichen die Notwendigkeit einer glatten Oberfläche mit möglichst wenigen Unebenheiten, welche zudem vollständig in PET eingebettet vorliegen sollten.



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

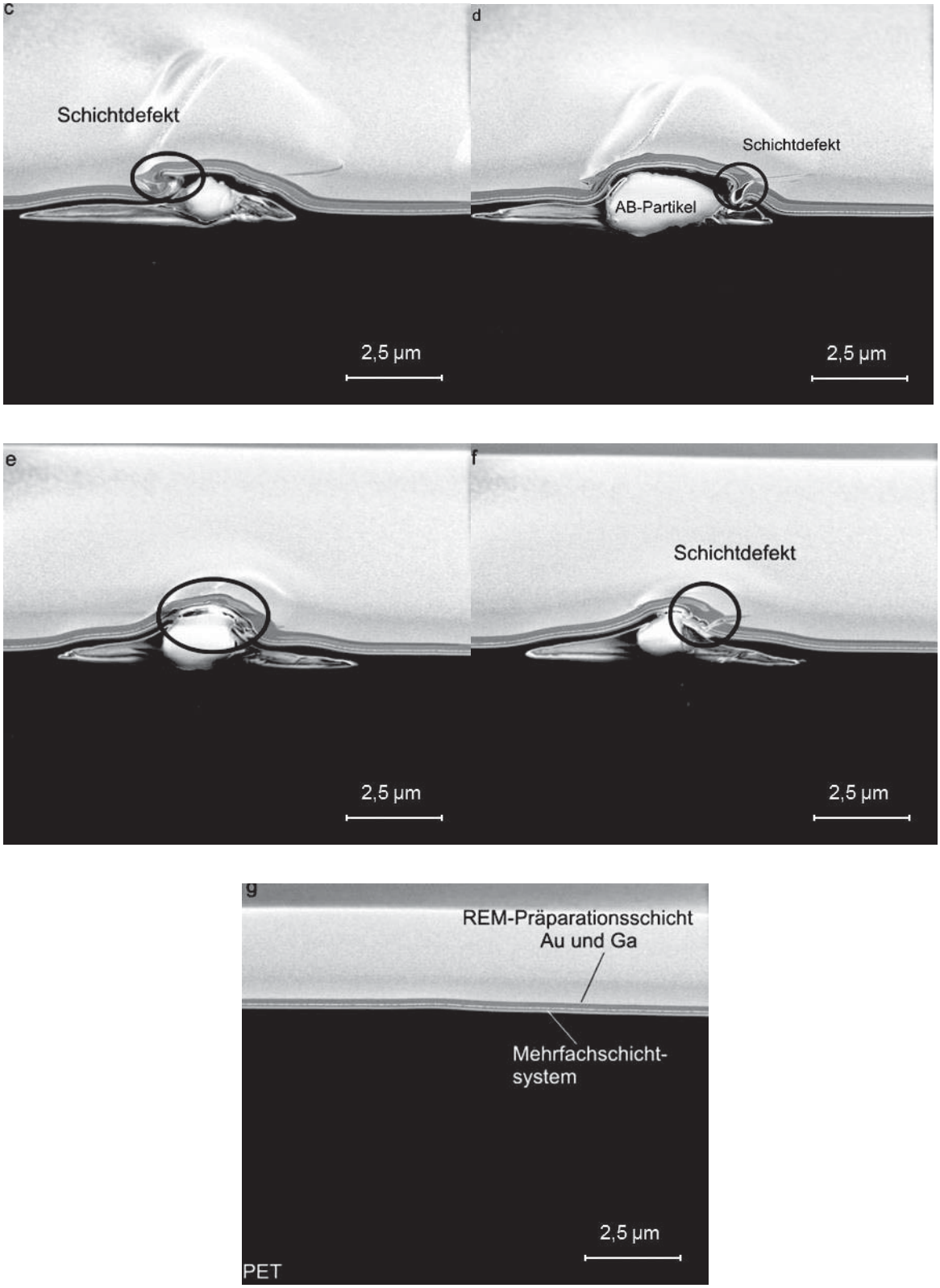


Abb. 8.12: Querschnitte durch den in Abbildung 6.10 dargestellten AB-Partikel in unterschiedlicher Tiefe

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

Weitere Aufnahmen, bei denen die Beschichtung aufgrund des AB-Partikels ebenfalls defekt ist, zeigen die Abbildungen e und f. An solchen Stellen können Sauerstoffmoleküle ungehindert durch die Beschichtung diffundieren. Eine homogene Schichtabscheidung, wie sie an Stellen ohne AB-Partikel vorliegt, ist in Abbildung g dargestellt.

Aufgrund der relativ glatten Oberflächenstruktur der Melinex® 401 CW-Folie widmet sich der nächste Abschnitt der Suche nach Schichtdefekten. Hierzu wird eine mehrfachbeschichtete (SiO_xC_y-SiO_2-SiO_xC_y-SiO_2) Melinex® 401 CW-Folie detailliert mit einem hochauflösenden REM untersucht und es werden exemplarisch einzelne Aufnahmen dargestellt. Die Schichtabfolge mit der kohlenstoffreichen SiO_xC_y-Schicht auf dem Grundsubstrat wurde aufgrund des untersuchten Ätzprozesses so gewählt. In Abbildung 8.13 können somit Unebenheiten oder Defekte hervorgerufen durch die Ätzung vermieden werden.

Die Oberflächentopografie der beschichteten Folien bei verschiedenen Vergrößerungen zeigt Abbildung 8.13. Zur Untersuchung mittels REM wurde die Oberfläche mit einer ca. 10 – 20 nm dicken Gold-Schicht besputtert. Abbildung a gibt eine Fläche von ca. 400x400 µm bei einer 250fachen Vergrößerung wieder. Die Oberflächenstruktur ist sehr gleichmäßig und eben. Es können nur bei genauer Betrachtung vereinzelt leichte Unebenheiten festgestellt werden. Abbildung b stellt die Oberflächenstruktur bei einer 1000fachen Vergrößerung dar, es sind vereinzelt leichte Erhöhungen zu erkennen. Neben diesen vereinzelten Unebenheiten ist die Beschichtung ansonsten sehr gleichmäßig und eben, größere Unebenheiten können nicht festgestellt werden. Die zwei größeren Unebenheiten in Abbildung b wurden beide überschichtet. Da die Melinex® 401 CW-Folie selber nahezu keine Unebenheiten aufweist, ist davon auszugehen, dass es sich bei den angesprochenen Unebenheiten um Staubpartikel handelt, die während der Beschichtung auf die Folie gelangt sind. Abbildung c zeigt die linke Unebenheit aus Abbildung b bei 2500facher Vergrößerung. Da die Unebenheit eher abgerundet wirkt, kann diese problemlos überschichtet werden.

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

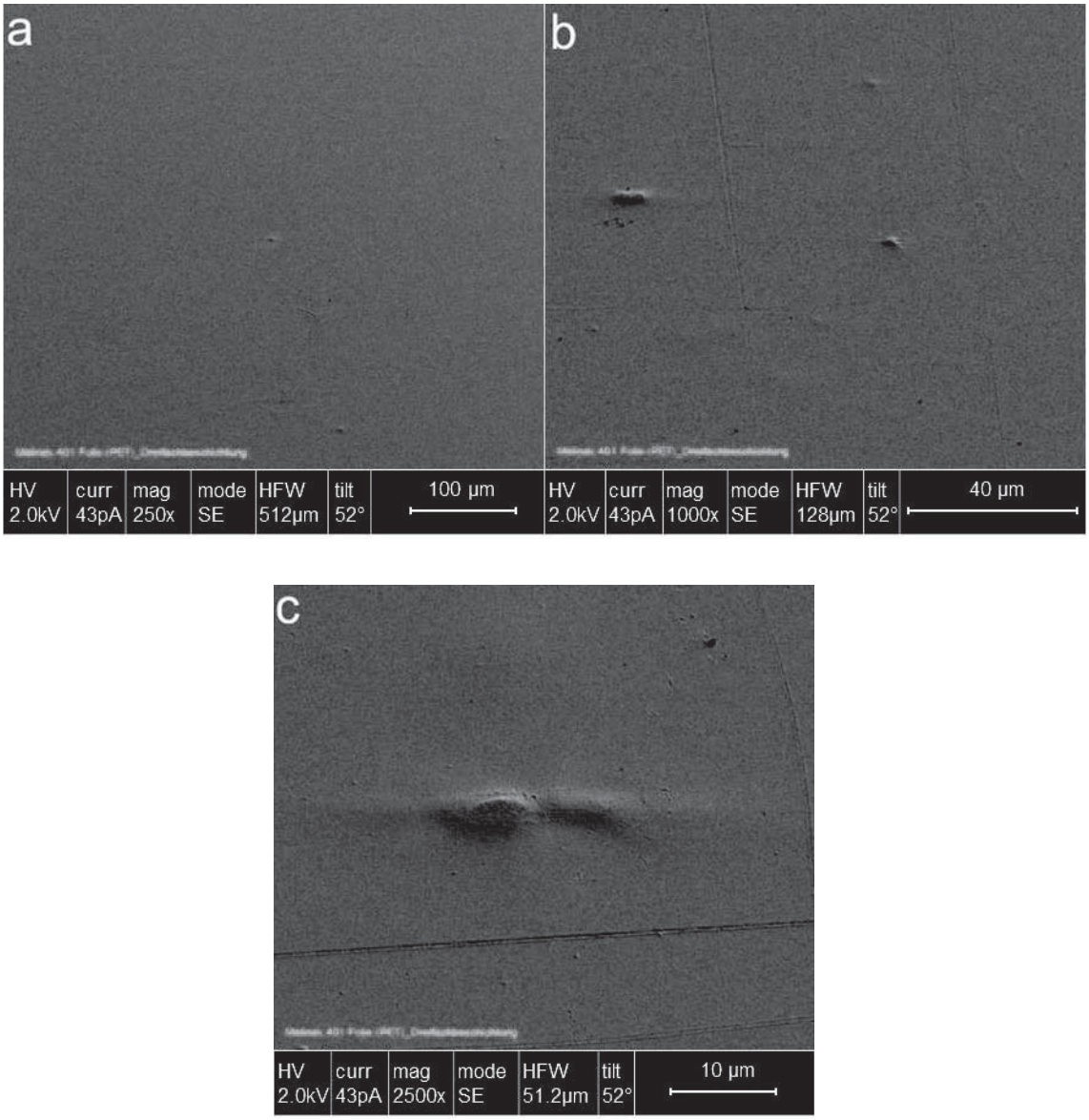


Abb. 8.13: Oberflächenaufnahmen der beschichteten Melinex® 401 CW-Folie mittels Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 8.14 zeigt einen Querschnitt durch die beschichtete Melinex® 401 CW-Folie. Es ist nur ein kleiner Bereich der beschichteten Melinex®-Folie zu erkennen, dieser zeigt aber eine gute Anhaftung und ebenmäßige und homogene Beschichtung auf dem Grundsubstrat. Von größeren Fehlstellen, wie sie bei der Hostaphan® RN36-Folie zu erkennen sind, ist nicht auszugehen.

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

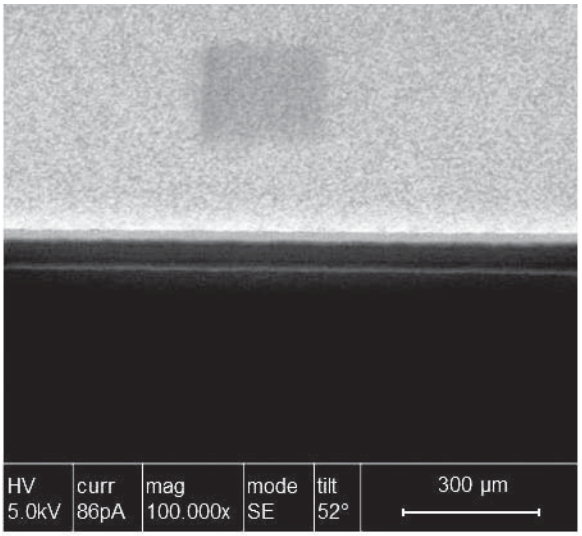


Abb. 8.14: Querschnitt durch vierfachbeschichtete Melinex 401 CW-Folie

8.4. Bewertung der Fehlstellen im Hinblick auf die erzielte Barrierewirkung

Wie zuvor dargestellt, kommt es aufgrund der AB-Partikel in den abgeschiedenen Schichten zu größeren Defekten, sogenannten Makrodefekten. Sind diese Antiblockpartikel nicht vollständig in das PET-Grundsubstrat eingebettet, so resultieren an diesen Stellen möglicherweise Fehlstellen in der Beschichtung. Auch eine Mehrfachbeschichtung ist nicht in der Lage, solche Defektstellen abzudecken, wie in Abb. 8.12 zu sehen ist. Sauerstoff und andere Gase können durch solche Defektstellen diffundieren. Weitere z.B. durch den Beschichtungsprozess bedingte Defekte können nach ausgiebigen REM-, TEM- und AFM-Analysen nicht ausgemacht werden. Aufgrund dessen wird zunächst primär von Defekten ausgegangen, welche durch nicht vollständig eingebettete AB-Partikel hervorgerufen werden.

Für die theoretische Erfassung der Permeation von Sauerstoff durch solche Makro-Defekte wird das Pinhole-Modell nach Prins und Hermans (s. Kapitel 3.2.3) angewendet. Prins und Hermans gehen in ihren Berechnungen ausschließlich von Schichtdefekten in Form von „Pinholes“ mit einem definierten Radius aus. Obwohl es sich in der vorliegenden Arbeit überwiegend um Defekte mit unregelmäßiger Form handelt, wird dieses Modell hier als Grundlage für die Auswertung von Defekten herangezogen. Basierend auf der Größe verschiedener Defektstellen aus

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

den Abbildungen 8.2, 8.3 und 8.11 wird ein mittlerer Radius von 1,4 µm angenommen. Um den möglichen Fehler, der durch den gemittelten Defektradius hervorgerufen wird, abzuschätzen, erfolgen die Berechnungen nach Prins und Hermans für Defektradien im Bereich zwischen 0,5 µm und 3,0 µm. Sobrinho et al. [75, 85] konnten in ihren Arbeiten nachweisen, dass typische Defektradien im Bereich zwischen 0,2 µm und 1,4 µm liegen. Am häufigsten lag ein Defektradius von 0,6 µm in der 15 nm dicken metallischen Schicht vor. Weiterhin gilt das Pinhole-Modell nach Prins und Hermans für ein Zweifachschichtsystem, bestehend aus dem Grundsubstrat und einer darauf aufgebrachten Barriereschicht. Die nach Prins und Hermans berechneten Barrierewerte werden anschließend mit den experimentell ermittelten OTR-Werten für die optimierte Barriereschicht verglichen (Abb. 8.15).

$$\mathrm{OTR} = \mathrm{P_{Polymer}} \cdot \frac{(\mathrm{p_2} - \mathrm{p_1})}{\mathrm{d_{Polymer}}} \cdot \frac{(\pi \mathrm{r}^2 \mathrm{n})}{\mathrm{A_{ges}}} \cdot (1 + 1{,}18 \cdot \frac{\mathrm{d_{Polymer}}}{\mathrm{r}})$$

Tabelle 8.5:

OTR	Sauerstoffdurchlässigkeit		cm^3 / (m^2 day bar)
$\mathbf{P_{Polymer}}$	Permeationskoeffizient des Polymers[7]	$17 \cdot 10^{-16}$	cm^3 cm / (cm^2 s Pa)
$\mathbf{p_2}$-$\mathbf{p_1}$	Druckdifferenz während der Messung	1	mbar
$\mathbf{d_{Polymer}}$	Foliendicke des Substrates	36	µm
$\mathbf{A_{ges}}$	Messfläche	50	cm^2
$\mathbf{r_D}$	Defektradius	0,5 – 3,0	µm
n	Anzahl an Defekten		

[7] Der Permeationskoeffizient des Polymers berechnet sich über P = OTR·d.

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

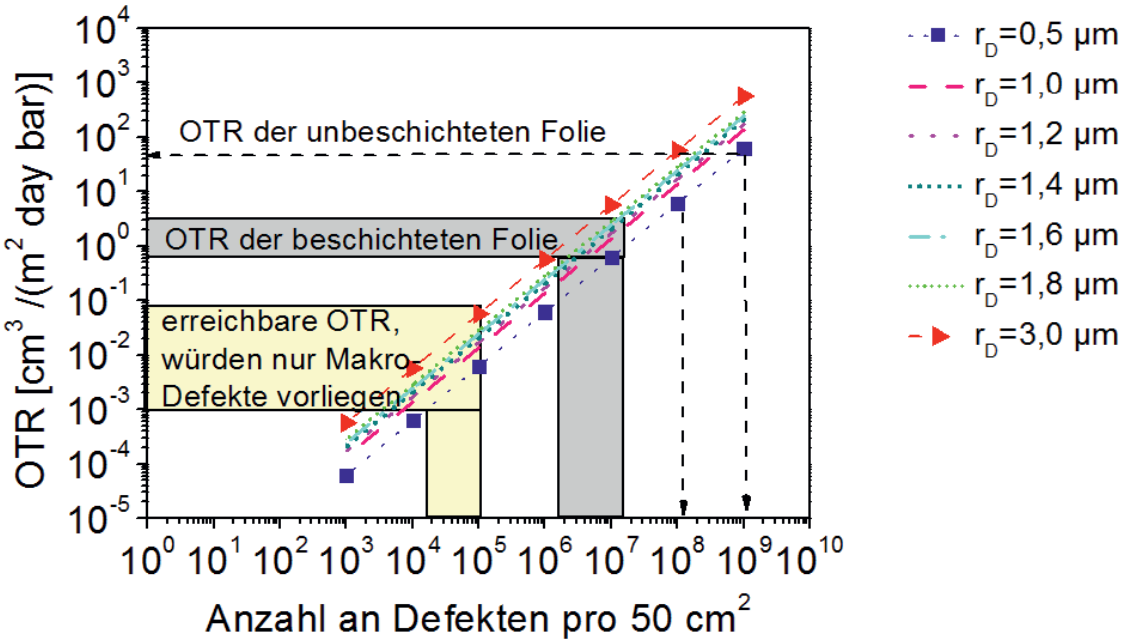


Abb. 8.15: Abhängigkeit der OTR einer SiO_x-beschichteten Folie von Anzahl und Größe der Makrodefekte. Berechnung nach dem Pinhole-Modell

Abbildung 8.15 zeigt die Abhängigkeit des nach Prins und Hermans berechneten OTR-Wertes von der Anzahl der Defekte pro 50 cm^2 und von dem Defektradius. Die Berechnungen erfolgten für eine Fläche von 50 cm^2, damit ein Vergleich zwischen berechneter und gemessener OTR erfolgen kann. Die farbig markierten Linien zeigen die nach Prins und Hermans berechneten Barrierewerte für verschiedene, angenommene Defektradien in Abhängigkeit von der Defekthäufigkeit in einem Bereich zwischen 10^3 bis 10^9 Defekten pro 50 cm^2.

Aus Abbildung 8.2 und diversen anderen REM-Aufnahmen gleicher Vergrößerung kann bei einer optimierten Barriereschicht eine durchschnittliche Defektrate von etwa 60000 Defekten auf 50 cm^2 ermittelt werden. Diese werden alleine durch AB-Partikel hervorgerufen, die in kritischer Art und Weise aus dem PET-Grundsubstrat herausragen. Da die Zahl der hier relevanten Defekte nur näherungsweise ermittelt werden kann, wurde bei der Auswertung ein Bereich von 20000 bis 100000 Defekte pro 50 cm^2 berücksichtigt. Die für diesen Anzahlbereich an Defekten berechnete OTR zeigt die Abbildung 8.15 anhand des gelb unterlegten Bereiches. Liegen ausschließlich durch AB-Partikel hervorgerufene Defekte vor, so müsste nach erfolgter Barrierebeschichtung eine OTR im Bereich zwischen 0,001 und 0,08 $cm^3/(m^2$ day bar) je nach Defektradius und je nach Defekthäufig-

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

keit erreicht werden. Allerdings lässt der grau unterlegte Bereich in Abbildung 8.15 erkennen, dass die experimentell ermittelten OTR-Werte (gemessen mit Mocon Oxtran2/20) im Bereich von 0,8 bis 5 $cm^3/(m^2$ day bar) liegen, also deutlich höher als der nach Prins und Hermans berechnete OTR-Bereich. Die experimentell gemessenen OTR-Werte lassen auf eine Defekthäufigkeit von 1,6 Millionen bis 16 Millionen Defekte pro 50 cm^2 schließen.

Bei der Suche nach den Gründen für die Differenzen zwischen den experimentell ermittelten und den nach dem Modell berechneten Barrierewerten sind zunächst zwei Aspekte vordringlich zu überprüfen: Wie realistisch sind die für die Berechnung angenommenen Werte für den Defektradius und für die Defekthäufigkeit?

Aufgrund der REM-Aufnahmen (Abbildungen 8.2, 8.3 und 8.4) sind Defektradien zwischen 1,0 µm und 1,8 µm als realistisch anzunehmen. Bei den zuvor vorgenommenen Auswertungen wurde 0,5 µm als unterer und 3,0 µm als oberer Grenzwert ausgewählt. Dieses erweiterte Spektrum wurde mit Absicht gewählt, um zu zeigen, dass selbst bei sehr großen Defekten (hier 3,0 µm) die Anzahl solcher Makro-Defekte nach dem Modell von Prins und Hermans deutlich höher als 60000/50 cm^2 sein muss, um die gemessene OTR von 0,8 - 5 $cm^3/(m^2$ day bar) zu erreichen.

Würde Sauerstoffpermeation nur durch Makro-Defekte erfolgen, müsste von einer Defektanzahl im Bereich von 10^6 bis über 10^7 Defekten pro 50 cm^2 ausgegangen werden. Dies kann aber anhand der REM- und TEM-Aufnahmen definitiv ausgeschlossen werden. Für die höhere, experimentell ermittelte Permeationsrate muss also eine andere Ursache angenommen werden, nämlich dass neben den durch die AB-Partikel hervorgerufenen Makro-Defekten noch sogenannte Nano-Defekte in der Barrierebeschichtung vorliegen. Die experimentell optimierte Barrierebeschichtung scheint jedenfalls bei einer OTR von 1,4 ± 0,4 $cm^3/(m^2$ day bar) limitiert zu sein.

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

8.5. Bewertung der Permeationsreduktion auf glatten PET-Folien

Wie in Bezug auf die OTR-Berechnungen nach Prins und Hermans in Kapitel 8.4 bereits ausgeführt, ist davon auszugehen, dass nicht ausschließlich die durch die Antiblock-Partikel hervorgerufenen Makro-Defekte für die Limitierung der Permeation bei einer OTR von ca. 1,4 $cm^3/(m^2$ day bar) ursächlich sind. Würden ausschließlich solche Defekte berücksichtigt, so würde laut Rechnung eine OTR von < 0,1 $cm^3/(m^2$ day bar) erreichbar sein. Die experimentell ermittelte OTR ist aber um das 10 bis 100fache höher als die nach Prins und Hermans berechnete OTR und es stellt sich die Frage, was die Ursache hierfür ist. In anderen Arbeiten konnten weitere Schichtdefekte, wie Schichtabplatzungen [6] und Agglomeratbildung [85] hervorgerufen durch den Beschichtungsprozess, nachgewiesen werden. In dieser Arbeit konnten auf der Hostaphan® RN36-Folie keine Hinweise auf derartige Schichtdefekte gefunden und sichtbar gemacht werden. Es ist als Arbeitshypothese anzunehmen, dass solche Beschichtungsdefekte nicht vorliegen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine zweite Folie, die Melinex® 401 CW-Folie, welche eine sehr glatte Oberfläche besitzt (s. Kapitel 8.2, 8.3), ebenfalls mit einer SiO_2-ähnlichen Barriereschicht versehen. Gegenüber der Hostaphan® RN36-Folie sind zwei Vorteile zu nennen:

1. aufgrund der sehr ebenen Oberflächenstruktur der Melinex® 401 CW-Folie ist nicht von Makrodefekten – verursacht durch AB-Partikel – auszugehen. Anhand von detaillierten Untersuchungen der Melinex® 401 CW-Folie konnten mikroskopische Defekte nur an einem Beispiel (Abb. 8.13) detektiert werden. Die Barrierewirkung wird somit ausschließlich durch schichtbedingte Defekte limitiert.
2. aufgrund der sehr glatten Oberflächenstruktur der Melinex® 401 CW-Folie können Schichtdefekte eventuell eher sichtbar gemacht werden, da Rauigkeit und Unebenheiten nach der Beschichtung in diesem Falle hauptsächlich von dieser Beschichtung verursacht sind.

Anhand von OTR-Messungen an der beschichteten Melinex® 401 CW-Folie und durch Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen entsprechender Messungen an der Hostaphan® RN36-Folie kann zudem eine Aussage über permeationslimitierende Defekte getroffen werden. Um einen Einfluss des Beschichtungspro-

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

zesses bzw. der Anlage auszuschließen, wurden beide Folien in einem Prozess beschichtet, indem DIN A4 große Stücke der Melinex® 401 CW-Folie auf die Hostaphan® RN36-Folie aufgebracht wurden.

Hinsichtlich der Permeationsergebnisse ist trotz glatter Substratoberfläche für die anschließende Beschichtung keine Verbesserung der Barrierewirkung zu erkennen. Die SiO_2-ähnliche Beschichtung liefert sowohl für die Hostaphan® RN36-Folie als auch für die Melinex® 401 CW-Folie nahezu identische OTR-Werte (Hostaphan® RN36: 3,6 ± 0,6 $cm^3/(m^2$ day bar); Melinex® 401 CW: 3,2 ± 0,8 $cm^3/(m^2$ day bar)). Dies bedeutet, dass nicht die durch das Grundsubstrat, bzw. durch die AB-Partikel bedingten Makro-Defekte, sondern in der Beschichtung vorhandene Nano-Defekte die Barrierewirkung limitieren. Schichtdefekte, wie sie in anderen Arbeiten nachgewiesen wurden, konnten bisher bei den hier abgeschiedenen Schichten nicht nachgewiesen werden. Schichtabplatzungen aufgrund unzureichender Haftung konnten anhand der Dehnungsmessungen ausgeschlossen werden, ebenso unwahrscheinlich ist eine hohe Anzahl an Agglomeraten in der Schicht, da diese als Ausgangspunkt für Rissbildung unter Dehnung sichtbar würden.

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.

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

In dem vorhergegangenen Kapitel wurde fast ausschließlich auf Makrodefekte bei der Hostaphan® RN36-Folie verwiesen, hervorgerufen durch Antiblockpartikel im Grundsubstrat. Diese können gut mittels REM-Untersuchungen analysiert werden. Schichtabplatzungen aufgrund zu hoher Eigenspannungen in den Barriereschichten, wie sie in anderen Arbeiten [6] häufig nachgewiesen wurden, konnten in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Problematisch ist der Nachweis von Defekten im Bereich bis zu wenigen nm, sogenannte Nanodefekte, welche zudem noch in einer dünnen, transparenten Schicht vorliegen. Eine Möglichkeit, solche Nanodefekte zu analysieren, stützt sich auf die Maxwell-Garnett Theorie [123]. Mittels Maxwell-Garnett kann nachgewiesen werden, dass ein untersuchter Stoff – hier die Beschichtung – aus zwei Phasen mit unterschiedlichen Brechungsindices besteht. Befinden sich in einer SiO_2-ähnlichen Beschichtung kleine Teilchen, z.B. organische Verunreinigungen oder Hohlräume z. B. aufgrund von sterischer Hinderung bei der Schichtanordnung, so sind diese für eine Untersuchung zugänglich.

Um den Volumenanteil solcher Defektstellen (Voids) in einer Schicht auf Grundlage der Maxwell-Garnett Theorie zu bestimmen, wird ein Ellipsometer verwendet. Der Berechnung des Volumenanteils dieser Defekte liegt das Void-Modell zugrunde. Die Bestimmung des Voidvolumens erfolgt über die Messung der Brechungsindices der Schicht.

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Prozessdrucks auf den Volumenanteil der Voids in den SiO_2-ähnlichen Schichten untersucht [124]. Hierzu wurden fünf Beschichtungsprozesse durchgeführt, bei welchen lediglich der Druck in einem Bereich zwischen 0,019 mbar und 0,260 mbar variiert wurde. Die Grenzwerte für diesen Druckbereich setzen sich zusammen aus den für diese Plasmaanlage am niedrigsten erreichten Druck (0,019 mbar) und einem deutlich höheren Druck von 0,26 mbar, welcher für anorganische Beschichtungsprozesse einen Grenzwert aufgrund von Staubproblemen darstellt. Für die Messung der OTR wurde die Hostaphan® RN36-Folie ausgewählt. Die Bestimmung des Volumenanteils an

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

Voids erfolgte auf Si-Wafern. Dies ist notwendig, da das Verfahren der Ellipsometrie auf der Reflexion von Licht beruht (Kapitel 5.2.2). Zudem werden mit dieser Vorgehensweise nur solche Defekte erfasst, die durch die eigentliche Beschichtung hervorgerufen werden und nicht Defekte, welche auf Antiblock-Partikeln oder gar dem Substrat basieren.

Die Ergebnisse hierzu werden in Tabelle 9.1 sowie in Abbildung 9.1 zusammengefasst. In Tabelle 9.1 sind alle Ergebnisse aus den verschiedenen druckabhängigen Prozessen dargestellt. Das Gasverhältnis HMDSO:O_2 (1:36), die Leistung (2500 W) als auch die Wickelgeschwindigkeit (0,3 m/min) wurden bei allen fünf Prozessen konstant gehalten. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke nicht signifikant vom Druck abhängt. Sie liegt im Bereich von 40 nm, lediglich bei einem Druck von 0,26 mbar fällt die Schichtdicke leicht ab.

Um einen Einfluss des Druckes auf die Oberflächenstruktur zu untersuchen, wurden AFM-Aufnahmen angefertigt. Diese zeigen jedoch keinen Unterschied in der Oberflächentopografie. Somit liegt keine nachweislich körnige Struktur vor.

Der Brechungsindex, gemessen bei λ=589 nm, nimmt bei steigendem Prozessdruck nahezu konstant ab. Bei einem Prozessdruck von 0,019 mbar beträgt der Brechungsindex 1,442 und sinkt bis auf einen Wert von 1,411 bei einem Prozessdruck von 0,26 mbar. Für dünn abgeschiedenes, amorphes Siliziumdioxid wird in der Literatur ein Brechungsindex von 1,458 bei λ=589 nm angegeben [125]. Das Voidvolumen steigt von 4,0 % bei einem Druck von 0,019 mbar annähernd konstant auf 11,0 % bei einem Druck von 0,26 mbar (Abbildung 9.1). Je höher das Voidvolumen der Schicht, desto mehr nähert sich der Brechungsindex der Schicht dem Brechungsindex der Luft (n=1) an. Zwischen den beiden Größen Voidvolumen und Brechungsindex besteht erwartungsgemäß ein Zusammenhang, basierend auf den unterschiedlichen Brechungsindizes von SiO_2 und Luft.

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

Tabelle 9.1: Eigenschaften von SiO_2-ähnlichen Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen Prozessdrücken

Druck [mbar]	Schicht-dicke [nm]	Brechungs-index	Void-volumen [%]	OTR [$cm^3/(m^2$ day bar)]	C [at-%]
0,019	38 ± 1,4	1,442	4,0 ± 2	1,4 ± 0,4	0,7
0,032	37 ± 1,1	1,439	4,6 ± 2	3,2 ± 0,8	0,8
0,056	41 ± 1,0	1,432	5,5 ± 2	8,9 ± 1,8	0,6
0,076	41 ± 1,5	1,421	7,4 ± 3	21,0 ± 1,0	0,9
0,260	31 ± 2,2	1,411	11,0 ± 2	27,0 ± 0,7	1,0

In Abbildung 9.1 werden die OTR-Werte der abgeschiedenen SiO_2-ähnlichen Schichten, sowie deren Voidvolumen in Abhängigkeit vom Prozessdruck während der Beschichtung dargestellt.

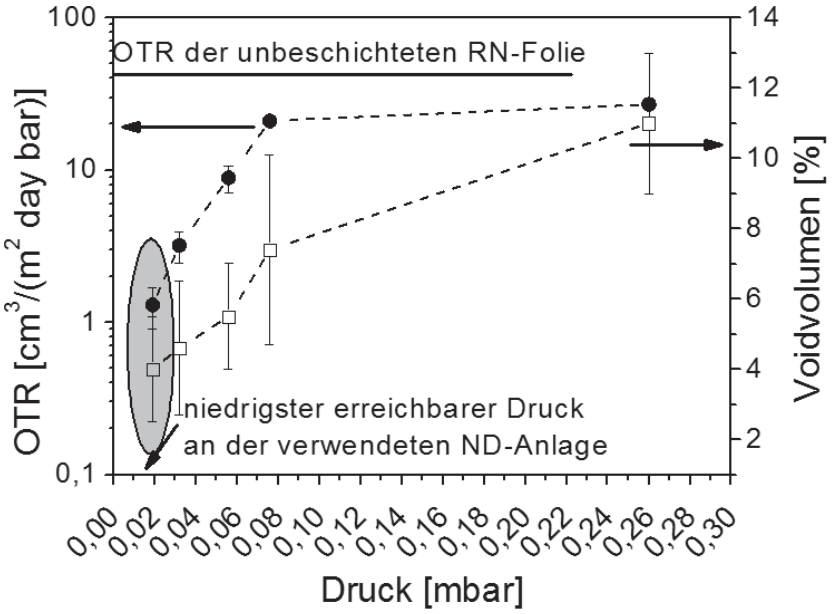


Abb. 9.1: Voidvolumen und Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) der Barriereschicht in Abhängigkeit vom Prozessdruck

Es ist zu erkennen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem Voidvolumen und der gemessenen OTR besteht. Je höher das prozentuale Voidvolumen in den abgeschiedenen Schichten, desto schlechter wird die Sperrwirkung der Schicht

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

gegen Sauerstoff. Bei der Berechnung des Voidvolumens sind nur sogenannte Nano-Schichtdefekte von Relevanz und nicht Makrodefekte, hervorgerufen durch das Grundsubstrat. Bei der OTR-Bestimmung ist davon auszugehen, dass die Antiblockpartikel nahezu gleichmäßig über die Folie verteilt sind und somit deren Einfluss bei jeder OTR-Messung gleich ist.

Mit einem Prozessdruck von 0,019 mbar kann in dieser Arbeit die geringste Sauerstoffdurchlässigkeit mit einem Wert von 1,3+/-0,4 $cm^3/(m^2$ day bar) erzielt werden. Bei Erhöhung des Prozessdrucks nimmt die OTR nahezu linear zu, bis schließlich nahezu die Barrierewirkung der reinen Folie erreicht ist. Eine weitere Absenkung des Druckes, um noch geringere Voidvolumina und somit bessere Sperrwirkungen zu erhalten, ist an dieser Stelle aufgrund der begrenzten Pumpleistung an der hier verwendeten Plasmaanlage nicht möglich. Aber es scheint, dass durch eine weitere Senkung des Druckes nur noch eine geringe Verbesserung der Sperrwirkung möglich ist, wenn man einen linearen Verlauf der Druck-OTR Kurve im Druckbereich < 0,1 mbar zugrunde legt.

Aus der Literatur sind keine Barrierewerte bezogen auf eine einfache Barriereschicht bekannt, welche den hier erreichten OTR-Wert deutlich unterschreiten. Der niedrigste OTR-Wert für eine im PECVD-Verfahren abgeschiedene Barriereschicht weist bei einer Schichtdicke von 68 nm einen Wert von 0,30 $cm^3/(m^2$ day) auf [6].

Zu erklären ist der Zusammenhang zwischen Prozessdruck und dem „Void“-Volumen sowie der damit zusammenhängenden OTR-Werte damit, dass der Gasfluss bei allen in diesem Kapitel dargestellten Prozessen konstant ist. Ein steigender Druck bedeutet eine Erhöhung der Verweildauer der Gase und der daraus entstehenden Fragmente in der Plasmazone. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Rekombination von Fragmenten zu größeren Molekülen - auch Agglomerate genannt – bereits in der Plasmaphase. Werden bei der Schichtbildung vermehrt größere Agglomerate für die Schichtbildung verwendet, so ist die Struktur der abgeschiedenen Schicht für eine Barriereschicht nicht mehr optimal, das Voidvolumen steigt. Für eine optimale Barrierewirkung ist eine möglichst dichte und kompakte Schichtstruktur Grundvoraussetzung.

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

Eine Abnahme des Brechungsindexes aufgrund eines erhöhten Einbaus von kohlenstoffhaltigen Spezies in die Beschichtung konnte mittels XPS-Kontrollmessungen ausgeschlossen werden. Der Restkohlenstoffgehalt ist < 1 at%. Somit wird die Annahme, dass die Voids tatsächlich Hohlräume darstellen und keine Kontaminationen, hierdurch gestützt [124].

Abbildung 9.2 stellt erneut das Voidvolumen und die Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit des Prozessdruckes dar. Um eine Größenordnung der bestmöglichen Permeation der abgeschiedenen SiO_x-Schichten im PE-CVD-Verfahren zu erhalten, werden alle Achsen logarithmisch dargestellt. Unter Betrachtung, dass sowohl das Voidvolumen als auch die Durchlässigkeit linear abnehmen, kann bei einem Druck von ca. 0,005 mbar eine Sauerstoffdurchlässigkeit von etwa 0,08 $cm^3/(m^2$ day bar) erreicht werden. Dies kann in dieser Arbeit als Positiv-Wert angenommen werden. Eine weitere Verringerung des Druckes unterhalb 10^{-3} mbar ist für Beschichtungen im PE-CVD-Verfahren nicht mehr möglich, da das Plasma nicht mehr aufrecht erhalten bleiben kann.

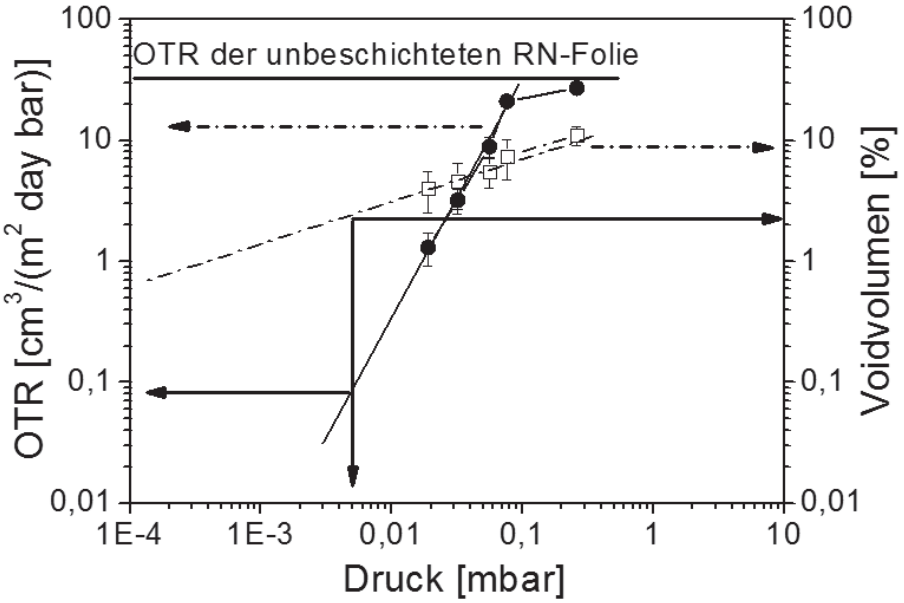


Abb. 9.2: Voidvolumen und Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) der Barriereschicht in Abhängigkeit vom Prozessdruck

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.

10. Prozessbetrachtung

Zusammenfassend sollen in diesem Kapitel nochmals die Prozessanforderungen für die Abscheidung einer optimierten Einfachbeschichtung bzw. eines optimierten Mehrfachschichtsystems dargestellt werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Abscheidung einer optimierten Barriereschicht im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren ist eine möglichst trockene Folienware, weshalb auf eine entsprechende Lagerung zu achten ist. Bei Bahnware mit zu hohem Feuchtigkeitsgehalt kommt es in Folge des Vakuumprozesses zur Wasserdampffreisetzung während des Beschichtungsprozesses. Dies wiederum hat eine deutliche Erhöhung des Prozess-druckes zur Folge, was zu einem höheren Void-Volumen in der Barriereschicht führt (vgl. Kapitel 9). Eine Erhöhung des Void-Volumens wiederum führt zu einer Verschlechterung der Barriereeigenschaften der SiO_2-ähnlichen Schichten gegen Sauerstoff. Aufgrund dessen ist zu jeder Zeit auf eine hohe Pumpleistung zu achten.

Für die großflächige, homogene Beschichtung von Bahnware konnten in dieser Arbeit zwei weitere wichtige Aspekte aufgezeigt werden, welche sowohl für die Abscheidung von SiO_xC_y- als auch für die Abscheidung von SiO_2-ähnlichen Schichten von zentraler Bedeutung sind. Dies betrifft zum einen die Anforderung nach einer homogenen Beschichtung über die gesamte Bahnbreite und zum anderen die Anforderung nach einer homogenen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht über die Schichtdicke. Um über die gesamte Folienbreite eine homogene Beschichtung zu gewährleisten, ist es wichtig, die Folienware in höchstmöglicher Symmetrie bezogen auf die Absaugflansche und die Elektroden auszurichten (s. Kapitel 6.1). Für eine homogene Beschichtung über die Dicke einer jeden Schicht wurde in dieser Arbeit die Wickelgeschwindigkeit als Hauptparameter ermittelt. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt wurde, findet eine optimale Schichtabscheidung hauptsächlich beim Vorbeiführen der Folie an den beiden Plattenelektroden statt. In diesen Bereichen liegt eine optimale Gaszusammensetzung vor. Zwischen den beiden Plattenelektroden im oberen Bereich der Plasmaanlage kommt es bei zu geringer Wickelgeschwindigkeit ($v < 0{,}3$ m/min) zu einer Schichtabscheidung, mit leicht verringertem Sauerstoffanteil, wie anhand von EDX-Messungen gezeigt werden konnte.

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

Unter Beachtung der zuvor genannten Aspekte können auf der hier verwendeten PE-CVD-Anlage im Rolle-zu-Rolle-Verfahren SiO_2-ähnliche Barriereschichten mit einer OTR von 1,3±0,4 ($m^3/(m^2$ day bar) unter folgenden Prozesssparametern abgeschieden werden:

Tabelle 10.1: Prozessparameter zur Abscheidung einer optimierten SiO_2-ähnlichen Barriereschicht

Gasverhältnis HMDSO:O_2	1:36
Druck	0,019 mbar
Leistung	2500 W
Wickelgeschwindigkeit	0,3 m/min

Für einen Mehrfachschichtaufbau sind die zuvor genannten Aspekte hinsichtlich Trockenheit der Folie und Homogenität der Beschichtungen ebenfalls zu beachten. Die Prozessparameter für die Abscheidung der Barriereschichten im Mehrfachschichtsystem entsprechen denen aus Tabelle 10.1. Die Abscheidung der plasmapolymeren Zwischenschicht erfolgte stets bei einem Gasverhältnis HMDSO:O_2 von 5:1, einer Leistung von 2500 W sowie einem Prozessdruck von 0,017 mbar. Die Wickelgeschwindigkeit wurde variiert, um Schichtdicken von 60 nm bis 300 nm abzuscheiden. Es bleibt nochmals festzustellen, dass eine signifikante Verbesserung der Barrierewirkung mittels eines Mehrfachschichtsystems gegenüber einer einzelnen Barriereschicht nicht erreicht werden konnte. Jedoch konnte eine Erhöhung der Dehnbarkeit auf bis zu 5 % der mehrfach beschichteten Folie erzielt werden, bevor es zur Rissbildung in der Beschichtung kommt. Somit weisen die Mehrfachschichtsysteme eine größere Toleranz gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei Weiterverarbeitungsprozessen auf als eine einzelne Barriereschicht.

Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Aspekte zur Abscheidung einer optimierten Einfachbeschichtung bzw. eines Mehrfachschichtsystems wird im Folgenden eine mögliche optimierte Anlagentechnik diskutiert. Um einen möglichst niedrigen Beschichtungsdruck zu erzielen, sollte die Plasmaanlage mit einer Turbopumpe ausgestattet werden, somit kann ein Beschichtungsdruck im Bereich

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

zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $9 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht werden. Neben der Verringerung des Void-Volumens, wie in Kapitel 9 diskutiert, ist mit der Verringerung des Beschichtungsdruckes zusätzlich eine erhöhte Saugleistung verbunden. Folglich kann mehr Gas in der gleichen Zeit in die Kammer geführt werden. Dies wiederum hat den Vorteil, dass sich die Abscheiderate erhöhen würde und die optimierte Barriereschicht mit einer Geschwindigkeit von über 0,3 m/min auf die Bahnware aufgebracht werden könnte. Eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des PE-CVD-Verfahrens zur Abscheidung von Barriereschichten ist die Erhöhung der Elektrodenfläche. Diese ist einfach erreichbar durch:

- den Aufbau hoher, großflächiger Elektroden mit lokaler Gaseinspeisung.
- durch den Aufbau eines Meandersystems.

Bei einer Vergrößerung der Elektrodenfläche auf 2,5x5 m^2 kann die optimierte Barriereschicht mit einer Wickelgeschwindigkeit von mind. 2,0 m/min und eine 60 nm dicke flexible SiO_xC_y-Schichten mit mind. 6,0 m/min abgeschieden werden.

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.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe des PE-CVD-Verfahrens in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess Barriereschichten auf PET-Folien abgeschieden und hinsichtlich ihrer Sauerstoffdurchlässigkeit untersucht. Neben der Optimierung der Barrierewirkung einzelner SiO_x-Schichten ist die mögliche Verbesserung der Barriereeigenschaften durch das Aufbringen von Mehrfachschichtsystemen zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Anders als in vorausgegangenen Arbeiten [68, 85] wurde an Mehrfachschichtsystemen aus alternierenden SiO_x- und SiO_xC_y-Schichten geforscht, welche in einem einzigen PE-CVD-Verfahren - also ohne Unterbrechung des Vakuums - hergestellt wurden. Hierbei stellt neben der Optimierung des Mehrfachschichtsystems das Rolle-zu-Rolle-Verfahren eine weitere, eher produktionstechnische Besonderheit dar, mit dem Ziel, Beschichtungen im industriellen Maßstab durchführen zu können. Zum Schluss wurde auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse eine Bewertung der Machbarkeit und des industriellen Nutzens von Mehrfachschichtsystemen vorgenommen.

Die PE-CVD - Barriereschicht konnte hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung soweit optimiert werden, dass es sich um eine nahezu kohlenstofffreie SiO_2-ähnliche Schicht (C-Gehalt 1 at%, O-Gehalt: 69 at%, Si-Gehalt: 30 at%) handelt, welche OTR-Werte um 1,3±0,4 $cm^3/(m^2$ day bar) erreicht. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der auch in anderen Arbeiten für SiO_x-Einfachbeschichtungen erreicht wird [4]. Mit Hilfe von AFM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es hinsichtlich der Oberflächenstruktur der beschichteten Folie einen Unterschied macht, ob die SiO_2-ähnliche Schicht unmittelbar auf dem PET oder auf einem Schichtverbund aus PET und SiO_xC_y aufgebracht wird. Durch den hohen Sauerstoffgehalt bei der Abscheidung der Barriereschicht kommt es im ersten Fall zu einer Ätzung der PET-Oberfläche, was zu einem Aufrauen derselben führt. Findet vor der Barrierebeschichtung jedoch eine Abscheidung einer SiO_xC_y-Schicht auf dem PET statt, so wird der Ätzprozess unterdrückt. Hinsichtlich der Barrierewirkung zeigen sich jedoch bei beiden Verfahren keine Unterschiede. Abgesehen von dem zuvor angesprochenen Ätzprozess bleibt festzustellen, dass sowohl die SiO_x- als auch die SiO_xC_y-Schicht eine sehr glatte Oberflächentopografie aufweisen. Weiterhin konnten keine schichtbedingten Defekte für beide Schichttypen anhand

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

der AFM-Messungen und REM-Untersuchungen gefunden werden. Somit sind gute Voraussetzungen für die Realisierbarkeit von Mehrfachschichtsystemen aus alternierenden SiO_x- und SiO_xC_y-Schichten gegeben.

Für die Abscheidung solcher Mehrfachschichtsysteme wurden die SiO_2-ähnlichen Barriereschichten immer unter gleichen Bedingungen abgeschieden (2500 W, HMDSO:O_2 1:36, v = 0,3 m/min), was zu einer hinsichtlich der Barrierewirkung optimierten, ca. 40 nm dicken Schicht führt. Bei der Erzeugung eines Dreifachschichtsystems (SiO_x-SiO_xC_y-SiO_x) wurde die Schichtdicke der Zwischenschicht in einem Bereich zwischen 60 nm und 300 nm variiert. Eine signifikante Verbesserung der Barriereeigenschaften gegenüber einer einzelnen Barriereschicht konnte durch das Aufbringen eines Dreifachschicht-systems nicht erreicht werden. Sowohl die SiO_2-änliche Schicht als auch der Schichtverbund aus SiO_x-SiO_xCy-SiO_x weisen OTR-Werte im Bereich zwischen 0,7 bis 2 $cm^3/(m^2$ day bar) auf. Da auch bei einem Fünffachschichtsystem, bestehend aus SiO_x-SiO_xC_y-SiO_x-SiO_xC_y-SiO_x keine signifikante Verbesserung der OTR-Werte zu erkennen ist, wurde nach einer Ursache für die nahezu gleichbleibenden OTR-Werte geforscht.

Als mögliche Ursachen für die gleichbleibende OTR wurde die beschichtete Folie zunächst auf Delaminationen untersucht. Hierzu wurden neben Dehnungsuntersuchungen auch Untersuchungen bezüglich der Lagerstabilität der beschichteten Folien durchgeführt. Diese Untersuchungen sind auch für die Weiterverarbeitbarkeit von beschichteten Folien von enormer Bedeutung. Sowohl die hohe Lagerstabilität der beschichteten Folien als auch die Art der Defektstellenbildung unter Dehnung lassen darauf deuten, dass Schichthaftungsprobleme nahezu ausgeschlossen werden können. Es konnten zu keinem Zeitpunkt Delaminationen gefunden werden.

Weiterhin wurde untersucht, ob der jeweilige Beschichtungsprozess die Oberfläche der vorhergehenden Schicht chemisch verändert. Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen, kombiniert mit EDX-Linescans und der OES-Spektroskopie kann dies weitestgehend ausgeschlossen werden. Anhand des EDX-Linescans ist zwar ein schmaler Übergangsbereich zwischen beiden Schichttypen zu erkennen, ansonsten wird bei einem optimierten Schichtsystem die optimale chemische Zusammensetzung hinsichtlich der Barrierewirkung bei jeder Barriereschicht erreicht. Somit

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

kann davon ausgegangen werden, dass jede Barriereschicht des Schichtsystems die gleiche OTR aufweist.

Als letzte und wahrscheinlichste Ursache für die ausbleibende Verbesserung der Barrierewirkung bei Mehrfachschichtsystemen wurden Defekte in Betracht gezogen. Hierbei muss zwischen Schichtdefekten, verursacht durch Antiblock-Partikel, und intrinsischen Schichtdefekten unterschieden werden. Erstere werden als Makrodefekte bezeichnet, sie können gut mittels mikroskopischer Verfahren nachgewiesen werden.

Allerdings resultiert nicht aus jedem Antiblock-Partikel ein Defekt. Antiblock-Partikel, welche vollständig in das Substrat eingebettet sind und lediglich eine lokale Erhöhung der Folie verursachen, können problemlos mittels PE-CVD beschichtet bzw. überschichtet werden. Als problematisch haben sich Antiblock-Partikel herausgestellt, welche in kritischer Art und Weise aus dem PET-Grundsubstrat herausragen und entsprechend nicht vollständig von PET umgeben sind. Solche Antiblock-Partikel führen häufig zu Defekten bei der Beschichtung mit einem Radius im unteren Mikrometerbereich. Derartige Defekte können keinesfalls durch Dünnschichten, auch nicht durch Mehrfachschichtsysteme geschlossen werden.

Anhand von Berechnungen auf Grundlage des Pinhole-Modells nach Prins und Hermanns wurde festgestellt, dass Makrodefekte nicht die einzige Permeationsmöglichkeit für Sauerstoff darstellen können. Basierend auf der Dichte kritisch eingelagerter AB-Partikel – ermittelt aus REM- und TEM-Aufnahmen – müsste nach Prins und Hermanns ein OTR-Bereich zwischen 0,001 und 0,08 $cm^3/(m^2\ day\ bar)$ erreicht werden. Auch bei der Beschichtung einer weiteren PET-Folie (Melinex® CW401) mit sehr ebener Oberfläche und einer dadurch drastisch reduzierten Fehlstelleninduktion war der OTR-Wert bei $1{,}3 \pm 0{,}4\ cm^3/(m^2\ day\ bar)$ limitiert. Dies zeigt, dass bei typischen PET-Folien nicht die zu beschichtende Oberfläche des Grundsubstrates den limitierenden Faktor darstellt, sondern die Barrierewirkung der Beschichtung selber. Der konstante OTR-Wert ist vielmehr auf zusätzliche Nanodefekte innerhalb der Beschichtung zurückzuführen. Da diese mittels mikroskopischer Verfahren, wie z.B. AFM, REM und TEM nicht zu detektieren waren, wurde auf Grundlage der Maxwell-Garnett-Theorie das Void-Volumen in den

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

Barrierebeschichtungen ermittelt. Mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen konnte über den Brechungsindex auf das Void-Volumen geschlossen werden. Für diese Untersuchungen wurden die Barriereschichten bei unterschiedlichen Prozessdrücken, aber sonst konstanten Beschichtungsparametern abgeschieden. Es konnte gezeigt werden, dass der Beschichtungsdruck eine elementare Bedeutung für die Abscheidung defektfreier Barrierebeschichtungen hat. Je höher der Prozessdruck, desto größer wird das Void-Volumen und umso schlechter die Barrierewirkung der Beschichtung.

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 (bis zu 5 %) der beschichteten Folie, bevor Rissbildung in der Beschichtung eintritt. Dies zeigten die vorgenommenen Dehnungsuntersuchungen. Die Erhöhung der Dehnbarkeit bedeutet eine größere Toleranz gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei Verwendungs- und Weiterverarbeitungsprozessen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Limitierung der Barrierewirkung bei einem OTR-Wert von $1{,}3 \pm 0{,}4\ cm^3/(m^2\ day\ bar)$ nicht allein auf Makrodefekte zurückzuführen ist. Vielmehr ist davon auszugehen, dass Nanodefekte eine größere Rolle bei der Limitierung der Barriereeigenschaften abgeschiedener SiO_2-ähnlicher Schichten spielen. Nur durch weitere Untersuchungen, wie es zur Bildung solcher Nanodefekte kommt und wie diese vermieden werden können, kann zukünftig ein Mehrfachschichtsystem mit verbesserter Barrierewirkung mittels PE-CVD-Verfahren abgeschieden werden. Zukünftige Arbeiten sollten sich deshalb mit folgenden Fragestellungen bezüglich der Nanodefekte beschäftigen:

1. Wie kommen Nanodefekte zustande? Durch Volumenpolymerisation in der Gasphase oder durch eine schlechte Anordnung kleinster Fragmente aus der Gasphase zu einer Schicht?
2. Charakterisierung der Nanodefekte: Wie sehen solche Nanodefekte aus? In welcher Anzahl und Größenverteilung werden diese gebildet?
3. Bis zu welcher Grenze kann durch eine weitere Verringerung des Prozessdruckes die Nanodefektbildung minimiert werden?

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

4. Wie verhält sich das Void-Volumen in Abhängigkeit des Druckes? Kann durch die Verringerung des Void-Volumens der Defektabstand vergrößert werden, sodass die Theorie des Tortuous-Path-Modells wieder greift?
5. Spielt die örtliche Verweildauer der Fragmente eine wichtige Rolle?
6. Existieren weitere Möglichkeiten zur Minimierung der Bildung von Nanodefekten? Könnten Nanodefekte eventuell minimiert werden, indem z.B. ca. 5 nm dicke Barriereschichten nach und nach zu einer ca. 30 nm dicken Barriereschicht übereinander abgeschieden werden?

Allgemein bleibt die Frage, ob Mehrfachschichtsysteme, abgeschieden mittels PE-CVD im Rolle-zu-Rolle-Verfahren, zukünftig so optimiert werden können, dass sie eine signifikant höhere Barrierewirkung erzielen, als derzeitig realisierbare Mehrfach- oder auch Einfachschichtsysteme. Hierdurch, sowie aufgrund der gesteigerten Dehnbarkeit, würde sich das Spektrum der möglichen Anwendungen von beschichteten Folien stark erweitern.

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.

12. Literatur

[1] http://www.kunststoff-magazin.de/Spritzgiessen/Spritzgiessen---Barriere-Verpackungen.htm, Barrieren für Pharma und Food [03.06.2014].

[2] G. Kienel, *Vakuumbeschichtung von Kunststofffolien und Papier*, Vakuumbeschichtung 5 – Anwendungen Teil II; VDI Verlag, (1993) 87-113.

[3] K. Müller et al., *Schneller zum Ergebnis – Permeationsmessung von Folien*, Kunststoffe 7 (2011) 75-80.

[4] Y. Letterier, *Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers*, Progress in Materials Science 48 (2003) 1-55.

[5] H. C. Langowski, In Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2003) 559-565.

[6] J. T. Felts, *Transparent Gas Barrier Technologies*, Journal of Plastic Film and Sheeting, 9 (1993) 201-223.

[7] H. C. Langowski, *Stofftransport durch polymere und anorganische Schichten*, Vakuum in Forschung und Praxis 17 (2005) 6-13.

[8] J. Greener et al., *Moisture Permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display*, Journal of Applied Polymer Science 106 (2007) 3535-3542.

[9] M. Hanika et al., *Inorganic Layers on Polymeric Films – Influence of Defects and Morphology on Barrier Properties*, Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 605-614.

[10] G.L. Graff et al., *Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation*, Journal of Applied Physics 96 (2004) 1840-1849.

[11] M. Baier, Ultrabarriereschichten, Galvanotechnik 1 (2011) 156-163.

[12] M. Hanika et al., *Simulation and verification of defect-Dominated Permeation Mechanisms in Multiple Structures of Inorganic and Polymeric Barrier Layers,* In Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2003) 592-599.

[13] S. Wald, u.a., *Erhöhung der Flexibilität von Barrierebeschichtungen*, *JOT* 1 (2014) 34-36.

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

[14] A.G. Erlat, In Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2005) 116-120.

[15] T.W. Kim, *Transparent hybrid inorganic/organic barrier coatings for plastic organic light-emitting diode substrates*, Journal of Vacuum Science & Technology A 23 (2005) 971-977.

[16] A. G. Erlat, *Method For Making A Graded Barrier Coating*, US8,034,419B2, Oct. 2011.

[17] B. M. Henry et al, In Proceedings of the 50th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, (2007) 700-703.

[18] C. Charton, *Development of high barrier films on flexible polymer substrates*, Thin Solid Films 502 (2006) 99-103.

[19] K. Vasko, *Multilayer coatings for flexible high-barrier materials*, Central European Journal of Physcis 2 (2009) 371-378.

[20] T. N. Chen, *Improvements of Permeation Barrier Coatings using encapsulated Parylene Interlayers for flexible Electronic Applications*, Plasma Processes and Polymers 4 (2007) 180-185.

[21] J. Fahlteich et al., *All-in-vacuum deposited transparent multilayer barriers on polymer substrates*, VIP – Best of glass (2011) 30-34.

[22] J. Fahlteich et al., *Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates*, Thin Solid Films 517 (2009) 3075-3080.

[23] J. Fahlteich et al., *Transparente Barriereschichten auf flexiblen Polymersubstraten*, VIP 4 (2011) 29-37.

[24] C. Charton et al., In Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2005) 623-625.

[25] M. Walther et al., *Multilayer barrier coating system produced ba plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD),* Surface Coatings Technology 80 (1996) 200-202.

[26] M. Walther et al., US5,900,285 (1999).

[27] A. Patelli et al., *SiO_x-based Multilayer Barrier Coatings prodused by a single PECVD Process*, Plasma Processes and Polymers 6 (2009) 665-670.

[28] I. Langmuier, *Oscillations in Ionized Gases*, Processings of the National Academy of Science, 14 (1928) 627-637.

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

[29] N. Inagaki, *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster PA, (1996).

[30] http://www.elektrisches-universum.de/?page_id=76 [06.01.2014].

[31] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press Inc.: Orlando, FL, (1985).

[32] F. Cap, *Einführung in die Plasmaphysik I. Theoretische Grundlagen*, Vieweg Verlag (1975).

[33] G. Franz, *Kalte Plasmen – Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg New York (1990).

[34] H. Yasuda in: J.L. Vossen und W. Kern, Thin Film Processes, Academic Press, New York, (1987) 361.

[35] J. H. Kerspe, u.a., *Aufgaben und Verfahren der Oberflächenbehandlung*, expert Verlag, (2000) 91f.

[36] M. Strobel, C.S. Lyons, *Plasma Surface Modification of Polymers for improves adhesion: a critical review*, VSP-Netherlands (1994), 6-8.

[37] A. Holländer, J. Behnisch, *Low pressure plasma treatments inside a closed package*, Surface and technology 142-144 (2001) 1074-1077.

[38] A. Holländer, W. Klein, M. Keusgen, *Polymeroberflächen für biomedizinische Anwendungen*, BIOspektrum 1 (2003) 39-41.

[39] E. Wintermantel, Suk-Woo Ha, *Medizintechnik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5.Auflage (2009) 866-869.

[40] A. Kruse, *Plasmapolymerisation von 2-Iodthiophen zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Schichten*, Dissertation, Berlin (1994) 12.

[41] K. Rieß, *Plasmamodifizierung von Polyethylen, Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberge (2001) 33.

[42] H. Steinhauser, *Herstellung und Charakterisierung plasmapolymerisierter Schichten einfacher Olefine*, Dissertation, Universität zu Köln (1986).

[43] http://mathertechnologysolutions.com/gas-plasma-treatments.php [06.01.2014].

[44] http://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/documents/Klebtechnik_Oberflaechen/ PLATO/ifam_jb_12_13_flexplas.pdf [10.12.2013].

[45] S. Wald, *Herstellung antimikrobieller Beschichtungen mittels PECVD-PVD-Tandem Verfahren und deren Wechselwirkungen mit Wasserstoffperoxid*, Masterarbeit, Universität zu Köln (2010).

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

[46] A. Bieder, et al., Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD, Surface&Coatings Technology 200 (2005) 928-931.

[47] F. Welle, *Getränkeverpackungen im Wandel*, Verpackungs-Rundschau 4 (2007) 51-54.

[48] http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/hexamethyldisiloxan/MDA_CHEM-814051/p_2q.b.s1LdHsAAAEWouEfVhTl [06.01.2014].

[49] A. Grüniger, P.R. von Rohr, *Deposition of SiO2-like diffusion barriers on PET and paper by PECVD*, Surface&Coatings Technologies 174-175 (2003) 1043-1047.

[50] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, 2. Auflage (1996) 39.

[51] B. Jacoby u.a., *Abscheidung, Charakterisierung und Anwendung von Plasma-Polmyerschichten auf HMDSO-Basis*, Vakuum in Forschung und Praxis 18, Wiley-VCH Verlag, (2006).

[52] S. Zanini et al., *Characterisation of $SiO_xC_yH_z$ thin films deposited by low-temperature PECVD*, Vacuum 82 (2007) 290-293.

[53] Riedel E., *Anorganische Chemie*, Walter de Guytyer, Berlin (2007), 119.

[54] M. Creatore et al., *Diagnostics and insights on PECVD for gasbarrier coatings*, Pure and Applied Chemistry 74 (2002) 407-411.

[55] G.F. Leu et al., *Diagnostics of a hexamethyldisiloxane/oxygen deposition plasma*, Surface&Coatings Technology 174-175 (2003) 928-932.

[56] M. Creatore et al*., RF plasma deposition of SiO2-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation*, Surface & Coatings Technology 142-144 (2001) 163-168.

[57] D. Hegemann et al., *Deposition of SiO_x films from O_2/HMDSO plasmas*, Surface&Coatings Technology 116-119 (1999) 1033-1036.

[58] K. Li et al., *Fourier transform infrared spectroscopy study of molecular structure formation in thin films during hexamethyldisiloxane decomposition in low pressure rf discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics 37 (2004) 588-594.

[59] D. S. Wavhal, et al., *Investigation of Gas Phase Spezies and Deposition of SiO_2 Films from HMDSO/O_2 Plasmas*, Plasma Processes and Polymers 3 (2006) 276-287.

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

[60] P. Plein, *Untersuchungen zur Plasmapolymerisation – Anlagenkonzeption, Prozessanalyse und Schichteigenschaften* -, Dissertation, Aachen (1988).

[61] K.D. Vissing, *Aufskalierung plasmapolymerer Beschichtungsverfahren*, Dissertation, Universität Bremen (2007) 23-25.

[62] http://www.dupont.de/content/dam/assets/products-and-services/personal-protective-equipment/chemical-protective-garments/brands/tyvek-protective-apparel/products/documents/LIT_DE_Permeation.pdf [17.03.2014].

[63] M. Hoffmann u.a., *Polymeranalytik I,* Thieme Verlag 1976.

[64] M. Hoffmann u.a., *Polymeranalytik II*, Thieme Verlag 1976.

[65] K. Müller, *O_2-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge,* Dissertation, Technische Universität München (2003).

[66] Lexikon der Chemie, Erster Band a bis Gese, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, (1988) 3.

[67] V. Stannett, *The transport of gases in synthtic polymeric membranes – an historical persperctive* 3 (2), (1978) 97-115.

[68] K. Vasko, *Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereeigenschaften*, Dissertation, Technische Universität München (2006).

[69] K. Jousten, *Wutz Handbuch der Vakuumtechnik*, 10.Auflage, Vieweg Teubner Verlag, (2010) 202ff.

[70] A.S. da Silva Sobrinho, et al., *Defect-correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers*, Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (2000) 149-157.

[71] W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, 2.Auflage de Gruyter (1976).

[72] R. Barrer et al., *Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber*, Journal of Polymer Science 27 (1958) 177-197.

[73] V. Stannett, *Diffusion in Polymers*, Academic Press London (1968).

[74] W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, Hanser Verlag (2004).

[75] G. W. Becker u.a., Technische Thermoplaste 4. Polyamide, Hanser Verlag (1998).

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

[76] J. H. Petropoulus, *Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers, Journal of Polymer Science A2* (1970) 1797-1801.

[77] W. Jost, J. Troe, *Kurze Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Steinkopff-Darmstadt, 18.Auflage (1973((a).

[78] S. Niemelä, et al., *Structural effects on free volume distribution in glassy polysulfones: molecular modelling of gas permeability*, Polymer Volume 37 No. 18, (1996) 4155-4165.

[79] D. Turnbull, M. H. Cohen*, Free-Volume Model of Amorphous Phase: Glass transition,* The Journal of Chemical Physics 31, 1164, 1959.

[80] W. Prins, J.J. Hermans, *Theory of Permeation through metal coated polymer films*, Journal of Physical Chemistry 36 (1958) 716-719.

[81] T.A. Beu, P.V. Mercea, *Gas transport through metallized polymer membranes,* Materials Chemistry and Physics 26 (1990) 309-322.

[82] A.S. da Silva Sobrinho, et al., *A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymer*s, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 1204-1210.

[83] M. Yanaka et al., *How cracks in SiOx-coated polyester films affect gas permeation,* Thin Solid Films 397 (2001) 176-185.

[84] A.P. Roberts, et al., *Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects*, Journal of Membrane Science 208 Issue1-2 (2002) 75-88.

[85] J. Fahlteich, *Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz (2010).

[86] J. D. Affinito et al., *A nex method for fabricating transparent barrier layers,* Thin Solid Films 290-291 (1996) 63-67.

[87] J. Affinito, D. Hilliard, In Proceedings of the 47th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, (2004) 563–593.

[88] C. E. Mortimer, U. Müller*, Chemie*, Georg Thieme Verlag (8), (2003) 90 – 91.

[89] C. Jang et al., *Ideal laminate theory for water transport analysis of metal-coated polymer films*, Applied Physics Letters (2008) 93.

[90] W.Decker et al., In Proceedings of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, (2002) 492-502.

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

[91] M. Hanika, *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephtalatfolien*, Dissertation, Technische Universität München, 2004.

[92] K. Kessler, *O_2- und H_2O-Permeation durch SiO_x-beschichtete PET-Folien,* Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1994).

[93] M. Hanika, H. C. Langowski, W. Peukert, In Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2003) 592-599.

[94] D. Salz, *Kunststoffsubstrat, umfassend eine flexible, transparente Schutzschicht sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Kunststoffsubstrates*. EP2393613A1 (2011).

[95] K. H. Haas et al*., Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films*, Surface & Coatings Technology 111 (1999) 72-79.

[96] J. Lange, Y. Wyser, *Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging– a review*, Packaging Technology and Science 16 (2003) 149-158.

[97] DIN Norm 53880-3, *sauerstoffspezifische Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststofffolien und Kunststoff-Formteilen*.

[98] INNOFORM http://www.innoform-coaching.de/blog/tag/permeation/ [19.12.2013].

[99] A. F. Holleman, N. Wiberg*, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter 102. Auflage (2007) 1141.

[100] H.J. Schulze, G. Bargel*, Werkstoffkunde*, Springer Verlag, 7.Auflage (2000).

[101] Lexikon der Chemie, Zweiter Band Gest bis Pere, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, (1999) 12.

[102] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, 2.Auflage (2005).

[103] F. Welle, *PET in der Getränke-Verpackung*, Kunststoffe 10 (2008) 181-184, Carl-Hanser-Verlag, München.

[104] D. Johnson, *Polyethylenterephthalat PET,* Kunststoffe 10 (2001) 315-316, Carl-Hanser-Verlag, München.

[105] H. Greif u.a., *Technologie der Extrusion*, Carl Hanser Verlag (2004).

[106] http://www.m-petfilm.com/upload/Europe_181GER.pdf [8.06.2013].

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

[107] L. Stanley et al., *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Spektrum Akademischer Verlag (1995).

[108] J. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis 3. Edition Springer US (2003).

[109] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer Press (2004).

[110] J. Thomas, T. Gremming, Analytische Transmissionselektronenmikroskopie, Springer Verlag (2013).

[111] P.Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, OUP Oxford (2010).

[112] J. A. Woollam, Tutorial Ellipsometry, http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html [23.08.2012].

[113] D. Briggs, M. P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis, Volume I – Auger and X-ray photoelectron spectroscopy,* John Wiley & Sons, Chichester (1990).

[114] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung,* 4. Auflage, Wiley-VCH Weinheim (2003).

[115] http://www.plasus.de/index.php?page=system_emicon_mc&lang=de#EMICON_SA#HIPIMS#interfaces [01.02.2014].

[116] D. Salz, et al., Patent DE102009000699, (2010).

[117] http://www.uni-stuttgart.de/ochem/lehre/praktika/2011/2011wise/2011wise-umwa/Handout_IR_6.pdf [10.12.2012]

[118] Andreas Schulz, *Plasmapolymerisierte Barriereschichten aus einer skalierbaren Mikrowellen-Plasmaquelle für flexible Solarzellenmodule*, Dissertation, Universität Stuttgart, (2005).

[119] S. Zanini et al., *Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate*, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 953-957.

[120] H. C. Langowski, *Sperrschichtfolien im Überblick*, Umdruck zur Fachtagung Sperrschichtfolien für anspruchsvolle Verpackungen, Würzburg (2002).

[121] http://www.efds.org/tl_files/efds/download/IGF/Richtlinien/Protokolle-Berichte/IGF%20Dateien%202010/IGF-16739%20N-Schlussbericht-Plasmagestuetzte%20Hochbarrierebeschichtung.pdf [06.05.2014].

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

[122] J. Fahlteich et al., *Characterization of reactively sputtered permeation barrier materials on polymer substrates,* Surface & Coatings Technology 205 (2011) 141-144.

[123] R. Ruppin, *Validity Range of the Maxwell-Garnett Theory*, physica status solidi (b) 87 *(*1978) 619–624.

[124] S. Wald et al., Maxwell-Garnett theory – a method to investigate the quality of SiO_x coatings, Emerging Materials Research (3) 5 (2014) 206-210.

[125] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, 1*. Academic Press Inc (1985) 760.

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.

Liste eigener Veröffentlichungen

Zeitschriftenaufsätze:

- K. Bahroun, St. Wald, K. Vissing, H. Behm, C. Hopmann, R. Dahlmann *Erhöhung der Flexibilität von Barrierebeschichtungen* JOT **2014**, 1, 34-36.
- St. Wald, K. Vissing, K. Thiel, B. Mayer *Maxwell-Garnett theory a fast method to investigate the quality of SiO_x coatings* Emerging Material Research **(2014)** 206-210 (Zeitschrift mit Review Verfahren)

Konferenzvorträge:

- St. Wald, K. Vissing *Optimierung der Permeationseigenschaften von SiO_x-Schichten im Rolle-zu-Rolle PECVD-Verfahren* Tagungsband der ThGOT vom 04-06 September 2012.
- St. Wald, K. Vissing *Plasmapolymere Barrierebeschichtung mittels PECVD hergestellt aus alternierenden SiO_2- und SiO_xC_y- Schichten* Tagungskatalog der V2013 der EFDS vom 14-17 Oktober 2013.

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.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Stefanie Wald
Geburtsdatum und - ort:	30.07.1985 in Adenau
Staatsangehörigkeit:	Deutsch

Schulische Ausbildung

1992-2005	Grundschule, Ahrbrück Abitur am Erich-Klausener Gymnasium, Adenau

Akademische Laufbahn

03.2011 bis heute	Universität Bremen Studiengang: Produktionstechnik **Angestrebter Abschluss:** Dr. Ing.
10.2008 – 12.2010	Universität zu Köln Studiengang: Chemie **Abschluss:** Master of Science M. Sc.
10.2005 - 09.2008	Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach Studiengang: Chemie mit Materialwissenschaften **Abschluss:** Bachelor of Science B.Sc.

Berufliche Laufbahn

05.2010 - 07.2014	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung – IFAM – in Bremen Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Plasmatechnik und Oberflächen -PLATO-
03.2008 – 09.2008	InfraServ Knapsack, Wiesbaden Wissenschaftliche Hilfskraft im Bereich der Analytik

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.

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.