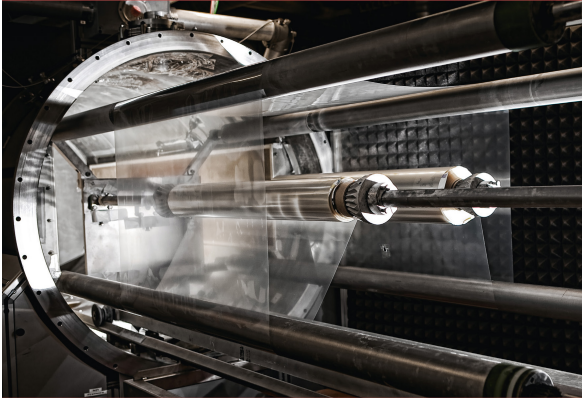




Stefanie Wald (Autor)

**Optimierung und Bewertung plasmapolymere
Barrierschichten durch einen alternierenden Aufbau
im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren**



Stefanie Wald

**Optimierung und Bewertung
plasmapolymere Barrierschichten
durch einen alternierenden Aufbau im
Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6979>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



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 Abscheidungsverfahren (PVD) oder durch plasmainduzierte chemische Abscheidungsverfahren (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 $1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ day bar})$ nicht mehr aus, teilweise bedarf es Sauerstoffdurchlässigkeiten von weniger als $10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ day bar})$. Theoretisch sollte eine dünn abgeschiedene anorganische SiO_2 -ähnliche Barrierschicht 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 $0,5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ day bar})$ ^[4, 6]. Grund für diese Limitierung sind Defekte in der aufgetragenen Schicht ^[7, 8, 9], die ihre Ursache in der Oberflächenrauheit des Substrates haben oder aus Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau resultieren.

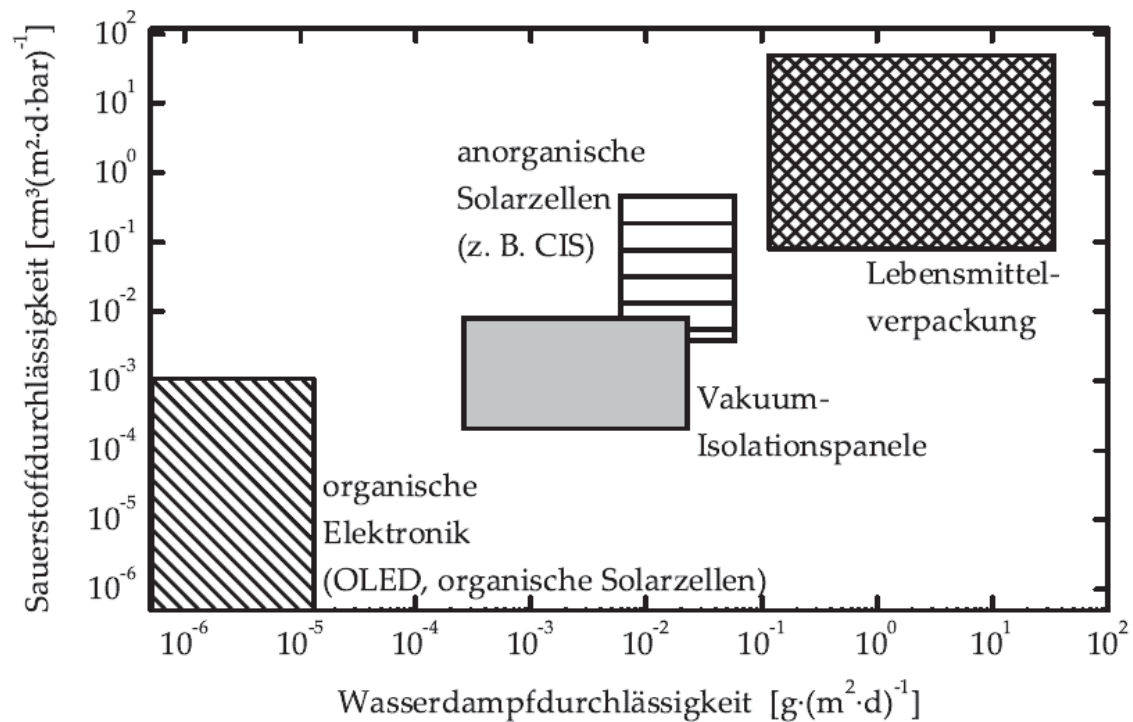


Abb. 1.1: Anforderungen an Barrierebeschichtungen hinsichtlich Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit in verschiedenen Anwendungsbereichen

Aufgrund der Limitierung der Barriereigenschaften einzelner anorganischer Schichten wird für technische Produkte ein Mehrschichtsystem 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 Mehrschichtaufbau gegenüber einer einzelnen Barrierschicht nur zu erwarten ist, wenn der mittlere Defektabstand in der Barrierschicht 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 Mehrschichtsystemen 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



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 Mehrschichtsystemen, wobei verschiedene Verfahren zur Anwendung kommen. Beispielfhaft sei hier auf Arbeiten von Henry et al. ^[17], von Chen et al. und dem Fraunhofer Verbund für Polymere Oberflächen (POLO) ^[18] verwiesen. Mit Mehrschichtsystemen, hergestellt aus gesputterten SiO₂- oder Al₂O₃- Sperrschichten sowie dazwischenliegenden organischen Keramikschichten (Ormoceren[®]), welche nasschemisch aufgebracht werden können, wurden Barrierewerte um 0,01 cm³/(m² 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 Mehrschichtsystemen innerhalb eines Vakuumverfahrens wurde von Fahlteich et al. ^[21, 22, 23] vorgestellt. Hierzu kombinierte er einen Sputter- oder Verdampfungsprozess zur Abscheidung der Barrierschichten 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 cm³/(m² day bar) mit einem Mehrschichtaufbau aus TiO₂- 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 Mehrschichtsystem mit ausreichenden Barriereigenschaften für die Anwendung bei OLEDs. Hierzu nutzen sie eine 1 m³ große Vakuumkammer und scheiden sowohl die Barrierschichten 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.



1.2. Zielsetzung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, transparente Mehrschichtsysteme als Barrierschichten 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 Mehrschichtsystemen ohne Unterbrechung des Vakuumprozesses sichergestellt und der Gesamtprozess der Mehrfachbeschichtung wäre bei Bedarf sogar automatisierbar. Als Versuchsanlage für diese Arbeit dient eine 3,5 m³ 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 Barrierschichten, 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?



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





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 Quasineutralität¹ 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.



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.

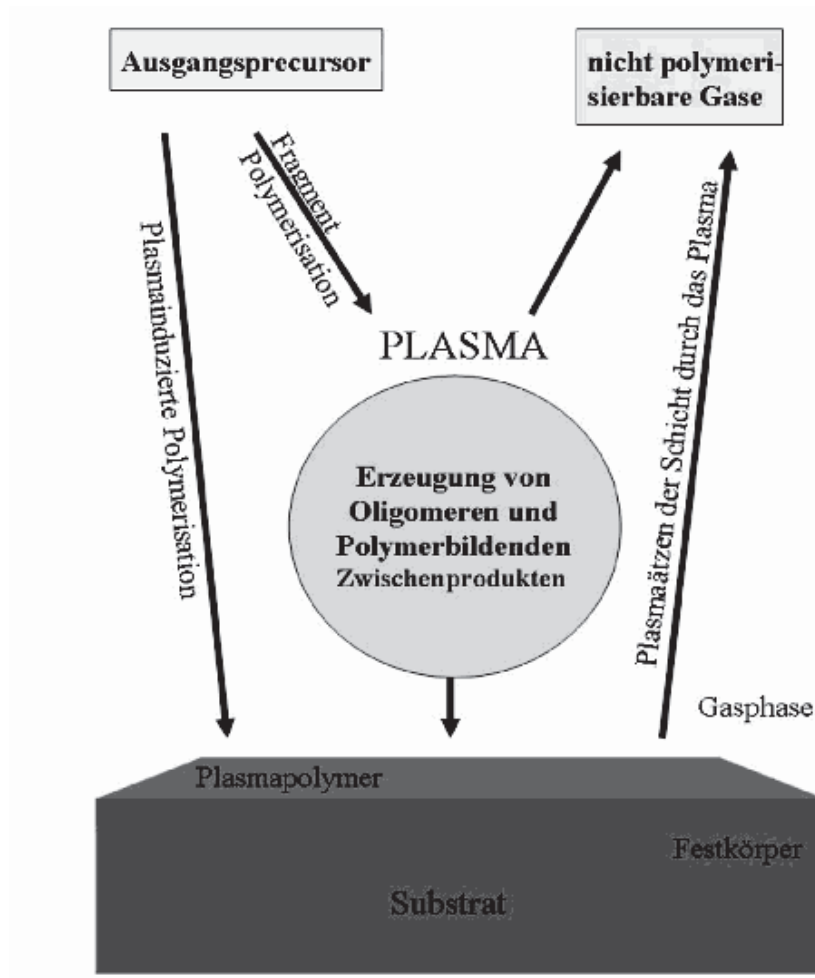


Abb. 2.1.: Mögliche Wirkungsweisen, die ein Plasma auf eine Substratoberfläche haben kann.



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 Plasmapolymersation 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 Plasmapolymersation der Fall ist.

² Plasmapolymersation bzw. Fragmentpolymerisation sind deutsche Synonyme für PECVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition).



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 trocken-chemischen 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 Fragmenteneinheiten, 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.