

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr.1, Institut für Kunststoffverarbeitung

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16739 N**

Plasmagestützte Hochbarrierebeschichtung

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2010 - 31.05.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Kunststoffverarbeitung

Aachen, den

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Ch. Hopmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 2, Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16739 N**

Plasmagestützte Hochbarrierebeschichtung

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2010 - 31.05.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Dünne Schichten

Bremen, den

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Kurzzusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Verbesserung der Barrierewirkung plasmapolymere Mehrschichtsysteme durch die Abscheidung alternierender anorganischer und organischer Schichten. Hierzu werden zunächst die beiden Schichttypen, anorganische und organische Schichten, entwickelt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften, hohe Barrierewirkung bzw. hohe Flexibilität, optimiert. Aufgrund des alternierenden Schichtaufbaus und der daraus resultierenden Verlängerung der Diffusionswege sollte eine gegenüber dem Stand der Technik bei PE-CVD-Verfahren deutlich verbesserte Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff erreicht werden. Zudem sollte die Weiterverarbeitbarkeit in Bezug auf die Flexibilität des Schichtverbundes verbessert werden.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens werden zwei PE-CVD Anlagen eingesetzt. Am Fraunhofer IFAM erfolgt die Schichtabscheidung anhand einer Radiofrequenz (RF) gestützten PE-CVD Anlage, am IKV in Aachen erfolgt die Schichtabscheidung an einer Mikrowellen (MW) gestützten PE-CVD Anlage. Beide Schichttypen werden alternierend und ohne Unterbrechung in einem Rolle-zu-Rolle Verfahren innerhalb eines Prozesses abgeschieden. Die Vor- und Nachteile beider Verfahren werden im Laufe des Projektes anhand ausgiebiger Versuchsreihen ermittelt. An beiden Forschungsstellen wird eine Erhöhung der Dehnfähigkeit (von 2 % auf 4 %) und somit eine Verbesserung der Weiterverarbeitbarkeit aufgrund des alternierenden Aufbaus gegenüber reinen Barrierschichten erzielt. Mit den entwickelten Schichtsystemen beschichtete 36 µm dicke PET-Folien weisen nach einer Weiterverarbeitung in industrienahen Kaschierversuchen weiterhin eine gute Barrierewirkung von $< 5 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$ auf (PET-Folie: $\text{OTR} = 42 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ day bar}$).

Weiterhin werden an beiden Forschungsstellen optimierte Prozessparameter für die reproduzierbare Abscheidung der eingesetzten Schichten (SiO_x , SiO_xCyHz , a-C:H) und Schichtsysteme ermittelt. Die optimierten Prozessparameter werden erfolgreich auf anderen Materialien (PE und PLA) übertragen. Hierbei werden besonders für PLA eine gute Barriereverbesserung um den Faktor 14 (RF) bzw. den Faktor 3 (MW) erzielt.

Eine Hochbarrierebeschichtung ($< 0,1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$) kann durch den alternierenden Mehrschichtaufbau mit beiden Anregungsarten bzw. Zwischenschichtarten auf PET nicht erzielt werden. Ursächlich hierfür scheinen kleinste Oberflächendefekte auf der PET Folie zu sein. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zeigen, dass in Zukunft weitere Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächendefekten auf mehrlagige Barrierschichtsysteme als auch zur Abscheidung mehrlagiger Schichten in kombinierten MW-/RF-Prozessen durchgeführt werden müssen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens konnte teilweise erreicht werden.

DANK

Die nachfolgend beschriebenen und erläuterten Untersuchungen wurden im Rahmen des IGF-Vorhabens 16739 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der vorliegende Bericht ist der Schlussbericht des Forschungsvorhabens.

Ein wesentlicher Teil der Ergebnisse wurde von M.Sc. Stefanie Wald (Fraunhofer IFAM, Bremen) und Dipl.-Ing. Karim Bahroun erarbeitet und teilweise von Studierenden der RWTH Aachen in Form von Studien- und Diplomarbeiten niedergelegt. Eine Kurzfassung von jeder dieser Arbeiten befindet sich im Anhang. Diese Arbeiten sind nicht zur Veröffentlichung vorgesehen, können aber in der Bibliothek des Instituts für Kunststoffverarbeitung eingesehen werden. Eine Gesamtdarstellung des Themenkreises, zu dem dieses Forschungsvorhaben gehört, wird in einem technisch-wissenschaftlichen Bericht des Instituts für Kunststoffverarbeitung nach Abschluss der Arbeiten erfolgen.

Dem Deutschen Bundestag, dem BMWi und der AiF-Mitgliedsvereinigung "Kunststoffverarbeitung" gilt unser Dank. Darüber hinaus gilt unser Dank allen Firmen, die durch Bereitstellung von Kunststoffen, Maschinen und sonstigen Sachmitteln diese Arbeit unterstützt haben. Danken möchten wir auch den Mitarbeitern der Fachbeiratsgruppe Blasformen, die durch Rat und Tat die Untersuchungen unterstützt haben.

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	3
3	STAND DER TECHNIK	6
4	TOPOGRAFIEBESCHREIBUNG	12
5	ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SEGMENTIERTEN DÜNNSCHICHTEN	17
5.1	Entwicklungen von Dünnschichten mit Hilfe der MW-Plasmatechnik	17
5.1.1	Optimierung der SiO _x -Barrierschicht.....	18
5.1.2	Optimierung der flexiblen SiO _x C _y H _z - und a-C:H-Schichten	20
5.1.3	Entwicklung eines alternierenden Mehrfachschichtaufbaus aus den zuvor gewonnen Erkenntnissen	23
5.2	Entwicklungen und Charakterisierung von Dünnschichten mit Hilfe der RF-Plasmatechnik	26
5.2.1	Optimierung der SiO _x -Barrierschicht.....	27
5.2.2	Optimierung der flexiblen SiO _x C _y H _z -Schichten	32
5.2.3	Entwicklung eines alternierenden Mehrfachschichtaufbaus aus den zuvor gewonnen Erkenntnissen	33
6	BEWERTUNG DER WEITERVERARBEITBARKEIT	37
6.1	Dehnungsmessungen der beschichteten PET-Folien	37
6.2	Kaschieren der SiO_x-beschichteten PET-Folie	41
6.3	Beanspruchung der beschichteten Folie durch Lagerung	42
7	ÜBERTRAGUNG DES IFAM PROZESSES AUF DIE IKV-ANLAGE	43
8	ERMITTLUNG STABILER PROZESSFENSTER UND ÜBERTRAGUNG AUF WEITERE MATERIALIEN	49
9	WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG	51
10	ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT	53
11	ANHANG.....	57
11.1	Literatur.....	57
11.2	Studien- und Diplomarbeiten	59

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Verbesserung der Barrierewirkung plasmapolymere Mehrschichtsysteme durch die Abscheidung alternierender anorganischer und organischer Schichten. Hierzu wurden zunächst die beiden Schichttypen, anorganische und organische Schichten, entwickelt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften, hohe Barrierewirkung bzw. hohe Flexibilität, optimiert.

Die anorganischen, harten Schichten stellen hierbei die Barrierschichten dar und sollen hin zu einer SiO_2 -ähnlichen Schicht mit optimierten Barriereigenschaften entwickelt werden. Die organischen Schichten dienen als Zwischenschichten und sollen im Schichtsystem bestehend aus mehreren spröden SiO_2 -ähnlichen Schichten auftretende Schichtspannungen reduzieren und somit die Dehnfähigkeit erhöhen. Des Weiteren soll eine Fortpflanzung von Schichtdefekten in der Größenordnung der Barrierschichtdicke über mehrere Barrierschichten hinweg verhindert werden. Durch die damit verbundene Verlängerung der Diffusionswege (Tortuous path model) [GWB04] wird eine deutliche Verbesserung der Barrierewirkung ($\text{OTR} \ll 0,1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}$) erwartet.

Die Optimierung der Barrierschichten erfolgte an beiden Forschungsstellen hin zu einer SiO_2 -ähnlichen Schicht, bei der praktisch kein Kohlenstoff in die Schichten eingebaut wurde. Die stöchiometrische Zusammensetzung liegt bei SiO_2 (IKV) bzw. $\text{SiO}_{2,3}$ (IFAM). Die Optimierung der flexiblen Zwischenschicht ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schicht genannt) konnte am IFAM mit HMDSO als Precursor erfolgreich umgesetzt werden. Am IKV wurden sowohl $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten (Precursor HMDSO) als auch a-C:H-Schichten (Precursor Ethin) als mögliche Zwischenschichten untersucht. Die Prozessbedingungen (Prozessgasgemisch) zur Deposition der siliziumorganischen Zwischenschicht müssen dabei aufgrund einer unzureichenden Haftung der Schichten stark abweichend vom IFAM-Prozess (RF-Anregung) gewählt und an die MW-Anregung angepasst werden. Diese Problematik betrifft sowohl die Haftung zum Substrat (Hostaphan RN-Folie) als auch zur Barrierschicht.

An beiden Forschungsstellen konnte eine erhöhte Dehnbarkeit der alternierenden plasmapolymere Barrierschichten erzielt werden. So weist ein Mehrschichtsystem bestehend aus alternierenden SiO_x - und a-C:H-Schichten bei einer Dehnung von 4 % noch eine Barriere von etwa $9 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}$ auf, wohingegen eine einzelne SiO_x -Schicht gegenüber der unbeschichteten Folie (HostaphanRN36, $36 \mu\text{m}$ Foliendicke: $\text{OTR} = 43 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar}$) ihre Barrierewirkung vollständig verliert.

Die entwickelten Schichtsysteme konnten erfolgreich in industrienahen Kaschierversuchen validiert werden. Nach der Kaschierung mittels eines 2-Komponenten PUR-Klebstoffsystems

gegen eine 50 μm LDPE-Folie konnte eine gute Barrierewirkung ($\text{OTR} < 5 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$) aufrechterhalten werden.

Weiterhin konnten an beiden Forschungsstellen optimierte Prozessparameter für die reproduzierbare Abscheidung der eingesetzten Schichten (SiO_x , $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, a-C:H) und Schichtsysteme ermittelt werden. Die optimierten Prozessparameter wurden erfolgreich auf anderen Materialien (PE und PLA) übertragen. Hierbei konnte besonders für PLA eine gute Barriereverbesserung um den Faktor 14 (RF) bzw. den Faktor 3 (MW) erzielt werden.

Eine Verbesserung der Barrierewirkung aufgrund der Verlängerung der Diffusionswege durch den alternierenden Mehrschichtaufbau konnte mit beiden Anregungsarten bzw. Zwischenschichtarten auf PET jedoch nicht erreicht werden.

Diesbezüglich wurden mehrere Ursachen in Betracht gezogen. Anhand von AFM-Rauheitsmessungen konnte gezeigt werden, dass MW-basierte $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten die Schichtrauheit in mehrlagigen Verbunden erhöhen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Schichtzahl. Bei Mehrlagenschichten unter Verwendung von MW-basierten a-C:H-Zwischenschichten ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt. Hier konnte folglich keine Verbesserung der Barrierewirkung ($< 1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$) von dünnen Barrierschichten (30 nm) aufgrund der Verlängerung der Diffusionswege durch den alternierenden Mehrschichtaufbau beobachtet werden.

Mittels RF-Technik können sehr glatte Schichten abgeschieden werden. Sowohl SiO_2 -ähnliche als auch $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -artige Schichten weisen eine sehr glatte Oberfläche auf. Allerdings konnte hier keine Verbesserung der Barrierewirkung beim Einsatz mehrerer dünner Barrierschichten ($< 1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$) erzielt werden.

Als Ursache für die gleichbleibende Sauerstoffdurchlässigkeit der Mehrlagenschichtsysteme gegenüber der Verwendung einer einzelnen Barrierschicht werden Defekte vermutet. Dies wurde eingehend untersucht. Zum einen weist die verwendete PET-Folie aufgrund von Antiblockpartikeln eine gewisse Rauheit auf. Diese Rauheit kann überschichtet werden, solange wie die Antiblockpartikel vollständig im PET eingebettet sind. Es konnte gezeigt werden, dass Schichtdefekte an Hohlstellen ausgebildet werden. Diese Defekte liegen in einer Größenordnung um $2 \times 3 \mu\text{m}^2$, sodass an dieser Stelle eine dünne Schicht keine Abdeckung bringt. Diese Hohlstellen entstehen, wenn ein Antiblockpartikel nicht vollständig von PET umgeben ist. Weiterhin wurden mittels REM-, TEM- und AFM- Analysen auch wachstumsbedingte Schichtdefekte untersucht. Diese liegen allerdings in einer so geringen Anzahl vor (prozentual gesehen gegenüber der Analysefläche), dass keine gesichtet werden konnten. In Zukunft sollen weitere Untersuchungen bezogen auf Defekte durchgeführt werden. Das Ziel des Forschungsvorhabens konnte teilweise erreicht werden.